ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

31. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

EINUNDDREISSIGSTER BAND

Mit 273 Textfiguren

(Ausgegeben Februar — April 1925)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1925

Unveränderter Nachdruck 1971
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Seite

A. Günther-Schulze, Theorie der geschichteten Entladung. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1924) 1

G. I. Pokrowski, Über die Absorption des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien. I. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1924) 14

W. Bothe, Die Polarisation der gestreuten Röntgenstrahlen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 5. Dezember 1924) 24

A. Terenin, Anregung von Atomen und Molekülen zur Lichtemission durch Einstrahlung. I. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 5. November 1924) 26

J. Friese und E. Waetzmann, Zur Theorie des Widerstandsthermometers. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 22. November 1924) 50

H. Kautsky und O. Neitzke, Spektren emissionsfähiger Stoffe bei Erregung durch Licht und durch chemische Reaktionen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1924) 60

Oskar Heimstädt, Über den nichtelastischen Stoß. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. November 1924) 72

F. Dannmeyer, Bemerkung zu den Arbeiten von Frl. C. E. Bleeker und J. A. Bongers in Utrecht: Intensitätsmessungen in Flammenspektra, sowie H. B. Dorgelo in Utrecht: Die Intensitätsmessungen mehrfacher Spektrallinien. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 1. Dezember 1924) 76

F. Hund, Die Gestalt mehratomiger polarer Molekeln. I. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1924) 81

J. Woltjer jr., Über zwei in der Quantentheorie verwendete Methoden der Störungsrechnung. (Eingegangen am 2. Dezember 1924) 107

Kornel Lanczos, Zum Problem der unendlich schwachen Felder in der Einsteinschen Gravitationstheorie. (Eingegangen am 1. November 1924) 112

Hans Thirring, Über die empirische Grundlage des Prinzips der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit. (Eingegangen am 10. Dezember 1924) . . . 133

W. Ewald und M. Polanyi, Über Formverfestigung von Steinsalz im Biegungsversuch. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 27. August 1924) 139

K. Bechert und L. A. Sommer, Zur Struktur des Vanadiumspektrums. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. November 1924) 145

W. Schottky und J. v. Issendorff, Quasineutrale elektrische Diffusion im ruhenden und strömenden Gas. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1924) 163

Karl Scheel und Friedr. Blankenstein, Über das spezifische Gewicht des Quecksilbers. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 14. Dezember 1924) 202

Axel E. Lindh, Über die *K*-Röntgenabsorptionsspektra der Elemente Si, Ti, V, Cr, Mn und Fe. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 16. Dezember 1924) 210

Gustav Heckmann, Zur Gittertheorie deformierbarer Ionen. (Eingegangen am 18. Dezember 1924) 219

Seite

Franz Simon, Einige Bemerkungen zu der Arbeit von Eucken „Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase". (Eingegangen am 1. Dezember 1924) 224

F. Goos, Intensitätsmessungen von Linien des Viellinienspektrums des Wasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Dichte. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 3. Dezember 1924) 229

Helge Stolt, Über die Temperaturverhältnisse der kathodischen Ansatzfläche eines Lichtbogens. (Bemerkungen zu einer Veröffentlichung von A. Günther-Schulze.) (Eingegangen am 8. Dezember 1924) 240

Ernst Ising, Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. (Eingegangen am 9. Dezember 1924) 253

R. Berthold und R. Glocker, Über photographische und ionometrische Intensitätsmessungen an Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1924) 259

E. Goldstein, Über den Einfluß der Lichtbrechung an Geisslerschen Röhren. (Eingegangen am 29. Dezember 1924) 265

Karl Becker und Fritz Ebert, Die Kristallstruktur einiger binärer Carbide und Nitride. (Eingegangen am 4. Januar 1925) 268

G. Hettner, Ober- und Kombinationsschwingungen des NH_3-Moleküls. (Notiz zu der Arbeit von Herrn Schierkolk: Das ultrarote Absorptionsspektrum des Ammoniaks.) (Eingegangen am 3. Januar 1925) 273

Alexander Janitzky, Über die Bedeutung des Gasgehalts von Metallen für einige elektrische Erscheinungen. (Mitteilung aus dem Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin in Frankfurt a. M.) Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1924) . . . 277

Z. Gyulai, Zur lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1924) 296

R. Frerichs, Intensitätsmessungen in Multipletts. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn. (Vorläufige Mitteilung.) Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1924) 305

Hermann Rohmann, Elektrische Ströme durch Vakuumstrecken. Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1924) 311

G. H. Dieke, Über die Intensitätsanomalien bei den negativen Stickstoffbanden. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1924.) 326

O. Laporte und G. Wentzel, Über gestrichene und verschobene Spektralterme. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von A. Landé. (Eingegangen am 6. Dezember 1924) 335

A. Landé, Bemerkungen zu vorstehender Kritik von O. Laporte und G. Wentzel. (Eingegangen am 23. Dezember 1924) 339

Helmut Hönl, Die Intensitäten der Zeemankomponenten. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. November 1924) 340

L. S. Ornstein und H. C. Burger, Intensität von Multiplettlinien. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht. (Eingegangen am 1. Januar 1925) 355

H. Zahn, Über die Dielektrizitätskonstante des Wassers in starken Elektrolyten. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1925) . . . 362

W. Pauli jr., Über den Einfluß der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse auf den Zeemaneffekt. (Eingegangen am 2. Dezember 1924) 373

R. Glocker, Über Deformations- und Rekristallisationsstrukturen von Metallen. Mit zwanzig Abbildungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1924) 386

M. Born und J. Franck, Quantentheorie und Molekelbildung. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1924) 411

Seite

R. Bär, Über den abnorm niedervoltigen Lichtbogen in Quecksilberdampf, Argon und Helium. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1924) 430

N. Seljakow, Eine röntgenographische Methode zur Messung der absoluten Dimensionen einzelner Kristalle in Körpern von fein-kristallinischem Bau. (Eingegangen am 23. Dezember 1924) 439

Gregor Wentzel, Über die Komplexstruktur der Röntgenfunkenspektren. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 23. Dezember 1924) 445

N. J. Koltschin, Zur Frage der Systeme, welche den Zustandsgleichungen von der Form $p = T\varphi(v) + \psi(v)$ zugeordnet sind. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1924) 453

G. Hertz und R. K. Kloppers, Die Anregungs- und Ionisierungsspannungen der Edelgase. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1925) 463

G. Hertz und J. C. Scharp de Visser, Über die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß. II. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 12. Januar 1925) 470

Erich Schmidt, Über ein Absorptionsspektrum des Luftsauerstoffs im äußersten Ultraviolett. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 18. Januar 1925) 475

Carl Leiss, Über einen neuen Spektralapparat, Monochromator und Quarzspektrographen mit gekreuzten Prismen zur Erzielung höchster spektraler Reinheit, für das Gebiet von 200 mμ bis 2 μ. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. Januar 1925) 488

Hans Schulz, Untersuchungen über die Reflexion an teilweise lichtzerstreuenden Flächen. (Vorläufige Mitteilung aus der Optischen Anstalt C. P. Goerz, A.-G., Berlin-Friedenau.) Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1925) 496

A. Güntherschulze, Die Ablösearbeit der positiven Ionen. (Eingegangen am 3. Februar 1925) 507

Derselbe, Über die Vorgänge im Quecksilbervakuumlichtbogen. (Eingegangen am 3. Februar 1925) 509

G. I. Pokrowski, Über die Absorption des Lichtes in optisch inhomogenen Medien. II. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 1. Januar 1925) 514

Chr. Füchtbauer, F. Waibel und E. Holm, Nachtrag zu der Arbeit: Über eine Absorptionslinie des Jodatoms. (Eingegangen am 2. Januar 1925) 523

P. Lukirsky, S. Ščukareff und Frl. O. Trapesnikoff, Die Elektrolyse der Kristalle. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 2. Januar 1925) 524

Richard Bock, Über die Dielektrizitätskonstante und den Absorptionskoeffizienten von Glycerin. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1925) 534

G. Landsberg und A. Predwoditeleff, Absorption des Lichtes durch Ammoniak. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1925) 544

Herbert Daecke, Mathematisch-statistische Untersuchungen über die Subelektronen. I. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1925) 552

A. Joffé und M. Lewitsky, Über die Festigkeit und Elastizitätsgrenze des natürlichen Steinsalzes. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1925) 576

G. Grünberg, Die Grenzform der hydrodynamischen Grundgleichungen der Relativitätstheorie im Falle einer unendlich großen Lichtgeschwindigkeit. (Eingegangen am 9. Januar 1925) 584

J. Ramler †, Kalorimetrische Messungen in Hinblick auf Lichtdruck und Photophorese. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1924) 592

Seite

W. Baade, Bemerkung zu der Arbeit von H. Kienle und P. ten Bruggencate über die absolute Helligkeit der Plejadensterne. (Eingegangen am 20. Dezember 1924) 604

H. Kienle, Bemerkungen zu der vorstehenden Kritik. (Eingegangen am 14. Januar 1925) 605

A. Günther-Schulze, Über ein Pseudohochvakuum. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1924) 606

W. Heisenberg, Über eine Anwendung des Korrespondenzprinzips auf die Frage nach der Polarisation des Fluoreszenzlichtes. (Eingegangen am 30. November 1924) 617

H. A. Senftleben, Über eine Formulierung der elektromagnetischen Gesetze, welche eine Eingliederung der Quantentheorie gestatten könnte. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 30. Dezember 1924) 627

Friedrich Gross, Über den selektiven lichtelektrischen Effekt an Metallschichten verschiedener Herstellungsart. (Eingegangen am 30. Januar 1925) 637

Oskar Heimstädt, Der Charakter des Energieverlustes beim nichtelastischen Stoß. (Eingegangen am 2. Februar 1925) 647

B. Gudden und R. Pohl, Über den lichtelektrischen Primärstrom in NaCl-Kristallen. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1925) 651

A. Wehnelt und A. Jachan, Einfluß des Einfallens fremder Kathodenstrahlen auf den Kathodenfall einer Glimmentladung. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1925) 666

H. A. Kramers und W. Heisenberg, Über die Streuung von Strahlung durch Atome. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1925) 681

R. Mecke, Zur Struktur einer Klasse von Bandenspektra. (Eingegangen am 21. Januar 1925) 709

V. S. Vrkljan, Bemerkung zu der Arbeit von K. Schaposchnikow: „Newtonsche Mechanik und Lichtquanten". Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Januar 1925) 713

A. v. Hippel, Bemerkung zu dem Aufsatz der Herren J. Friese und E. Waetzmann „Zur Theorie des Widerstandsthermometers". (Eingegangen am 4. Februar 1925) 716

A. Brill, Der physikalische Zustand der Sterne. Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 3. Februar 1925) 717

W. Ewald und M. Polanyi, Bemerkungen zu der Arbeit von A. Joffe und M. Lewitzky: Über die Festigkeit und Elastizitätsgrenze des natürlichen Steinsalzes. (Eingegangen am 10. Februar 1925) 746

S. J. Wawilow, Die Auslöschung der Fluoreszenz von Farbstofflösungen bei großen Konzentrationen. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1925) 750

W. Pauli jr., Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. (Eingegangen am 16. Januar 1925) 765

A. Einstein, Bemerkung zu P. Jordans Abhandlung „Zur Theorie der Quantenstrahlung". (Eingegangen am 22. Januar 1925) 784

G. Maneff, Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung. (Eingegangen am 21. Januar 1925) 786

J. Holtsmark und B. Trumpy, Über die Verbreiterung von Spektrallinien. III. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1925) 803

Seite

Ernst Friederich, Über bisher unbekannte Eigenschaften einfacher Verbindungen und Betrachtungen über die Arten des festen Zustandes. (Eingegangen am 11. Februar 1925) 813

H. B. Dorgelo, Intensitätsmessungen im ultravioletten Teil des Spektrums. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1925) 827

J. K. Syrkin, Zur Lichtquantentheorie der Wärmestrahlung. (Eingegangen am 4. Februar 1925) 836

H. Reissner, Beitrag zur Theorie des Elektrons. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. Januar 1925) 844

L. Strum, Zur Theorie des Strahlungsgleichgewichts. (Eingegangen am 10. Februar 1925) 866

Felix Joachim v. Wiśniewski, Über eine mögliche Struktur der Halogenwasserstoffe. (Eingegangen am 10. Februar 1925) 869

P. Jordan, Bemerkungen zu der Arbeit von K. W. Meissner: Absorption im angeregten Neon. (Eingegangen am 23. Februar 1925) 877

Gerhard Hoffmann, Elektrische Ströme durch Vakuumstrecken. (Eingegangen am 24. Februar 1925). 882

R. de L. Kronig, Über die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten. (Eingegangen am 18. Februar 1925). 885

D. Coster, Über die Niveauwerte der Röntgenspektren der chemischen Elemente. (Eingegangen am 21. Februar 1925) 898

W. Rump, Über die Resonanzfluoreszenz der Linie 1849 Å des Hg-Dampfes. (Eingegangen am 9. März 1925) 901

E. Hungerer und J. Koenigsberger, Anwendung der Elastizitätstheorie auf plastische Deformationen im Gleichgewichtszustand. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 11. Februar 1925) 903

Günther Cario und Otto Oldenberg, Über elektrische Anregung des Jodbandenspektrums und des Jodlinienspektrums. (Eingegangen am 11. Februar 1925) 914

R. Pohl, Die Lichtgeschwindigkeit im Vorlesungsversuch. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1925) 920

J. Eggert und W. Noddack, Zur Prüfung des Quanten-Äquivalentgesetzes an einigen Halogensilberemulsionen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. (Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1924) 922

Dieselben, Zur Photochemie der Silberverbindungen. Bemerkungen zu einigen Arbeiten gleichen Titels von F. Weigert, W. Schöller und E. Schubert. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 24. Dezember 1924) 942

Autorenregister 949

Theorie der geschichteten Entladung.

Von **A. Günther-Schulze** in Charlottenburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1924.)

Mit Hilfe der bekannten Gesetze der Elektronenströmung in Gasen bei der Glimmentladung wird dargelegt, unter welchen Bedingungen sich die durch die wechselnde Fortschreitungsgeschwindigkeit der Elektronen hervorgerufenen Raumladungen selbsttätig so weit steigern und verschärfen, daß eine geschichtete Entladung entsteht. Es ergibt sich, daß sich auf diese Weise die eigentümlichen Eigenschaften der geschichteten Entladung erklären lassen, ohne daß Ionisierungsvorgänge irgendwie herangezogen zu werden brauchen. Vielmehr dürften diese in der Regel mit der Schichtbildung nichts zu tun haben.

Über die geschichtete Entladung sind eine große Anzahl Untersuchungen und auch verschiedene Theorien veröffentlicht, die aber sämtlich nicht recht befriedigen. Hinsichtlich der Literatur sei auf das Handbuch von Graetz, Bd. III, 1923 verwiesen.

Als wichtigste Tatsachen der geschichteten Entladung seien angeführt:

1. Sie ist nur in einem begrenzten Gasdruck-Stromdichtebereich möglich.

2. Spuren von Verunreinigungen durch fremde, insbesondere elektronegative Gase begünstigen sie sehr. Vielleicht sind Wasserstoff und Quecksilberdampf die einzigen Gase, in denen sie auch ohne Spuren von Verunreinigungen möglich ist.

3. Es können in einem Entladungsgefäß Hunderte von Schichten aufeinander folgen, ohne daß die Schärfe der Schichten nachläßt. Eine angesichts der Gasdiffusion und der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen besonders auffällige Tatsache, die eine sehr scharfe Selbststeuerung der Elektronen voraussetzt.

4. In den Schichtköpfen ist eine starke negative, in den Zwischenräumen eine schwache positive Raumladung vorhanden [J. J. Thomson][1].

5. Über den Strom langsamer Elektronen mit periodisch wechselnder Geschwindigkeit lagert sich ein Strom schnellerer Elektronen, herrührend von denjenigen, die aus einer Schicht in die nächste ohne merklichen Geschwindigkeitsverlust durchgedrungen sind [Seeliger und Ôkubo][2].

[1]) Phil. Mag. **18**, 441, 1909.
[2]) Phys. ZS. **25**, 337, 1924.

6. Mit den Schwankungen der Helligkeit und Feldstärke gehen Temperaturschwankungen parallel.

Diese Erscheinungen sind durch die Theorie der geschichteten Entladung zu erklären.

Bisher hat man stets geglaubt, in den Schichtköpfen Ionisierungszonen sehen zu müssen, um die wechselnden Raumladungen erklären zu können, was schon deshalb bedenklich erscheint, weil die Schichtpotentialdifferenz vielfach beträchtlich kleiner als die Ionisierungsspannung ist.

Im folgenden soll die Aufstellung einer Theorie auf induktivem Wege versucht werden, indem überlegt wird, was für eine Elektronenströmung sich aus dem wohlbekannten Verhalten langsamer Elektronen in Gasen in einem Entladungsrohre ergibt, an das ein in der Richtung der Rohrachse konstantes äußenes Feld von $\mathfrak{E}$ Volt/cm gelegt ist, und ob eine solche Strömung vielleicht zu einer geschichteten Entladung führt.

Die bekannten Gesetze der Bewegung langsamer Elektronen sind:

1. Unterhalb der Anregungsspannung stoßen die Elektronen mit den Atomen der Edelgase und Metalldämpfe rein elastisch zusammen, verlieren also bei jedem Stoß im Mittel einen Bruchteil α ihrer Energie, der sich aus den Stoßgesetzen für elastischen Stoß berechnet. Es ist

$$\alpha = 2\frac{m}{m_1}, \tag{1}$$

wo m die Masse des Elektrons, m_1 die Masse des vor dem Stoß als ruhend angenommenen Atoms ist. Die Wärmebewegung der Atome ist dabei vernachlässigt. Der Fehler liegt bei Zimmertemperatur unter 1 Proz.

2. Bei den zweiatomigen Gasen H_2, N_2 sind die Stoßverluste wenig größer als dem elastischen Stoß entspricht, in O_2 erreichen sie größere Beträge, in H_2O steigen sie bis auf etwa 1 Proz. der vorhandenen Energie.

Die Sonderstellung einzelner Edelgase ergibt sich weniger aus den verschiedenen Stoßverlusten als vielmehr daraus, daß in ihnen bei bestimmten Geschwindigkeiten die freien Weglängen der Elektronen ganz außerordentlich groß werden.

3. Wiedervereinigung von Elektronen und Kationen kommt im Innern der Gasentladungen praktisch überhaupt nicht vor.

Der bündigste Beweis hierfür liegt wohl darin, daß man sowohl in einatomigen Gasen, als auch in H_2 oder N_2 bei hohen Drucken von 10 mm und mehr und beliebigen Strömen auf beliebige Abstände vollständig lichtlose Entladungen erhält, wenn man nur die ladungfangenden Gefäßwände genügend weit von der Entladungsbahn entfernt.

4. Anlagerung von Elektronen an Atome oder Moleküle (Bildung von negativen Ionen) kommt in atomigen Gasen sowie H_2 und N_2 nicht, in O_2, H_2O und den Halogenen nur dann vor, wenn die Geschwindigkeit der Elektronen sehr gering ist.

5. Bewegen sich die Elektronen in einem Gebiet konstanten Feldes $\mathfrak{E}$, so erreichen sie schließlich eine konstante, $\sqrt{\mathfrak{E}}$ proportionale, mittlere ungeordnete Geschwindigkeit v und Fortschreitungsgeschwindigkeit u in der Feldrichtung. Und zwar ist

$$v = \sqrt{\frac{e}{m} \cdot \mathfrak{E} \cdot \lambda \cdot \sqrt{\frac{2}{\alpha}}} \tag{2}$$

$$u = \frac{e}{m} \frac{\mathfrak{E}\lambda}{v} = v \sqrt{\frac{\alpha}{2}}, \tag{3}$$

wo $\frac{e}{m} = \frac{\text{Ladung}}{\text{Masse}}$ und λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist.

6. Bis zum Erreichen dieser konstanten Endgeschwindigkeit nimmt ihre ungeordnete Geschwindigkeit v_x nach einem Gesetz zu, das wir aus einer Formel von Hertz ableiten. Nach Hertz ist die Energie E der Elektronen, die vom Orte $x = 0$ mit der Geschwindigkeit Null ausgehend mit der mittleren freien Weglänge λ ein Gas durcheilen, in dem das Feld $\mathfrak{E}$ in der Richtung der X-Achse herrscht, am Orte x gegeben durch

$$E = \frac{\lambda \mathfrak{E} \cdot e}{\sqrt{2 \cdot \alpha}} \frac{e^{2\sqrt{2\alpha}\frac{x}{\lambda}} - 1}{e^{2\sqrt{2\alpha}\frac{x}{\lambda}} + 1}. \tag{4}$$

Daraus

$$v_x = \sqrt{\frac{e}{m} \mathfrak{E}\lambda \sqrt{\frac{2}{\alpha}} \frac{e^{2\sqrt{2\alpha}\frac{x}{\lambda}} - 1}{e^{2\sqrt{2\alpha}\frac{x}{\lambda}} + 1}}. \tag{5}$$

Für $x = \infty$ ergibt sich daraus Formel (2).

Für unsere Zwecke ist es bequemer, nicht die Geschwindigkeit selbst, sondern ihr Voltäquivalent V_x (diejenige Spannung, die die Elektronen zur Erlangung der Energie E frei durchlaufen müssen) zu verwenden.

Es ist

$$V_x = 0{,}4974 \cdot \mathfrak{E}\lambda \sqrt{\frac{2}{\alpha}} \frac{e^{2\sqrt{2\alpha}\frac{x}{\lambda}} - 1}{e^{2\sqrt{2\alpha}\frac{x}{\lambda}} + 1}. \tag{6}$$

wobei $\mathfrak{E}$ in Volt/cm einzusetzen ist.

Tabelle 1 enthält die Größen α unter Voraussetzung rein elastischer Stöße für eine Anzahl Gase:

Tabelle 1.

Gas	$10^4 . \alpha$	Gas	$10^4 . \alpha$
He	2,72	H_2	5,4
Ne	0,539	O_2	0,314
Ar	0,273	H_2O . . .	0,604
N_2	0,389	Hg	0,0543

Diese Stoßverluste sind so klein, daß man geneigt ist, anzunehmen, es müßten sich bei mäßigen Feldstärken $\mathfrak{E}$ sehr große Endgeschwindigkeiten V ergeben. Das ist aber durchaus nicht der Fall, wie die mit Hilfe von Formel (2) ermittelte und in Voltgeschwindigkeit umgerechnete Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2.

Endgeschwindigkeiten V der Elektronen in Gasen bei einer Feldstärke von 1 Volt/cm.

Bei a Volt/cm sind die Endgeschwindigkeiten mit a zu multiplizieren (von Anregungs- und Ionisierungsverlusten abgesehen).

Gasdruck $p = 1$ mm Hg, $t = 27^0$ C (300^0 abs.).

Gas	λ (gaskinetisch) cm	V für $\mathfrak{E} = 1$ Volt/cm Volt
He	$7{,}95 . 10^{-2}$	3,39
Ne	5,51	5,27
Ar	2,93	3,95
N_2	2,71	3,06
H_2	5,17	1,56
O_2	2,90	0,532
H_2O	1,86	0,14
Hg (200^0 C)	4,10	—

Als mittlere freie Weglängen sind die gaskinetischen eingesetzt, ein zurzeit leider noch nötiger Fehler. Die wahren freien Weglängen sind für einige Gase und ein beschränktes Elektronengeschwindigkeitsbereich in der letzten Zeit vorwiegend von Townsend und seinen Mitarbeitern ermittelt. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Bei Verwendung dieser Weglängen würden sich für Ar wesentlich größere, für He und H_2 dagegen kleinere Endgeschwindigkeiten ergeben als in Tabelle 2.

Zur Veranschaulichung der Zunahme der Geschwindigkeit der Elektronen sind in Fig. 3 zwei nach Formel (5) berechnete Kurven eingetragen. Bei beiden sind ein Gasdruck von 1 mm, rein elastische Stöße und gaskinetische freie Weglängen zugrunde gelegt. Die obere Kurve gilt für Wasserstoff und $\mathfrak{E} = 1$ Volt/cm, die untere für Stickstoff und $\mathfrak{E} = \frac{1}{2}$ Volt/cm.

Infolge der durch die größere Masse der N_2-Moleküle bedingten geringeren Stoßverluste erreichen die Elektronen schon mit $\frac{1}{3}$ Volt/cm nahezu die gleiche Endgeschwindigkeit wie in Wasserstoff mit der doppelten Feldstärke, aber sie brauchen einen längeren Weg dazu. Eine Betrachtung der Formel (5) lehrt nämlich, daß V_x um so schneller seinem Endwerte zustrebt, je größer α und je kleiner λ ist.

Dagegen ist die Form der V_x-Kurve von der Feldstärke unabhängig. Man erhält also in Fig. 3 die V_x-Kurve für ein beliebiges $\mathfrak{E}$, wenn man den Ordinatenmaßstab der Figur entsprechend ändert.

Werden statt der gaskinetischen die Townsendschen freien Weglängen benutzt, so steigt die V_x-Kurve für H_2 noch steiler an und ihr

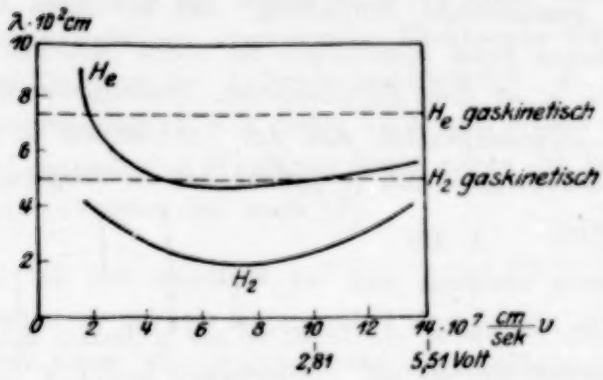


Fig. 1.

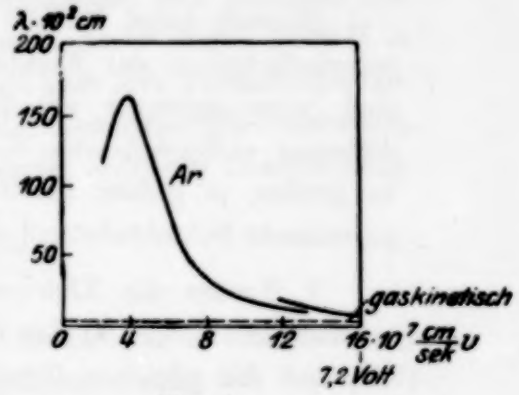


Fig. 2.

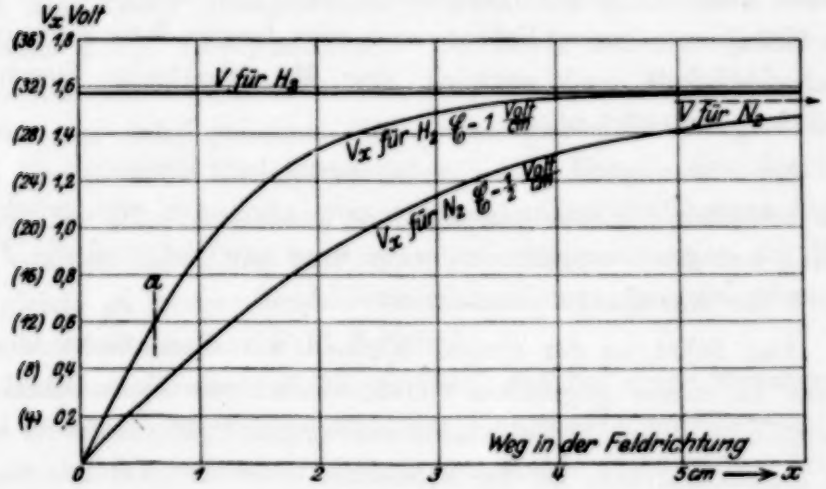


Fig. 3.

Endwert liegt noch niedriger. Leider sind die Werte rechnerisch nicht verwendbar, da sie eine bisher nur graphisch dargestellte Funktion der Elektronengeschwindigkeit sind.

Die Kurven der Fig. 3 sind eine wichtige Grundlage für die Erklärung der geschichteten Entladung.

Aus der oberen Kurve der Fig. 3 liest man z. B. ab, daß diejenigen Elektronen, die in Richtung eines Feldes von 1 Volt/cm einen Weg von 3 cm in Wasserstoff von 1 mm Druck zurückgelegt haben, also nach vielfach stillschweigend gemachter Annahme eine Geschwindigkeit von 3 Volt besitzen sollten, in Wirklichkeit nur eine mittlere Geschwindigkeit von 1,49 Volt haben, wenn die Stöße rein elastisch und die Weglängen die gaskinetischen sind. Sind die Stoßverluste (wie vielfach angenommen wird) größer und die Weglängen die Townsendschen, so sind die erreichten Geschwindigkeiten noch geringer.

Hieraus folgt für die geschichtete Entladung: Die mittleren Geschwindigkeiten der Elektronen beim Eindringen in einen Schichtkopf sind stets geringer als die einer frei durchlaufenen Schichtpotentialdifferenz entsprechenden Geschwindigkeiten und der Unterschied ist um so größer, je größer die Stoßverluste und je größer der in Weglängen gerechnete Schichtabstand ist.

7. Treten die Elektronen sämtlich aus der Kathode mit der Geschwindigkeit Null in das für alle gleiche Feld aus, so werden sie anfangs alle auf die gleichen Geschwindigkeiten beschleunigt. Je mehr ihnen aber die Zusammenstöße von der erlangten Energie entziehen, um so mehr streuen auch die Geschwindigkeiten nach den Gesetzen der Statistik um den Mittelwert, bis schließlich nach sehr langen Wegen die mittlere Endgeschwindigkeit und zugleich eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung erreicht wird.

Nun braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß eine leuchtende Entladung überhaupt, also auch eine geschichtete Entladung nur dann möglich ist, wenn $\mathfrak{E}$ so groß ist, daß die V_x-Kurve der Fig. 3 die Anregungsspannung erreicht.

Das führt zu der Frage: Können wir einem Gase von gegebenem Druck in einem gegebenen Gefäß, ähnlich wie einem Elektrolyten, eine gewünschte beliebige Feldstärke aufzwingen? Die Antwort lautet: Nein! Bei gegebenem Gas ist die Feldstärke (von der Veränderung des Gases durch Stromerhitzung abgesehen) durch den Abstand der Gefäßwände von der Entladungsbahn gegeben. Sind beispielsweise die Gefäßwände weiter von der Entladungsbahn entfernt, als der Abstand Kathode—Anode beträgt, so stellt sich die Feldstärke in Wasserstoff von 1 mm Druck auf 2,23 Volt ein. V wird 3,5 Volt und es ist unter diesen Umständen ganz

unmöglich, den Wasserstoff durch die Entladung zum Leuchten zu bringen, wie groß auch der Elektronenabstand sei.

Schrumpfen die Gefäßwände zu einem immer engeren Rohre zusammen, so steigt $\mathfrak{E}$ immer mehr an, weil der Verlust von Elektronen und Kationen durch Neutralisierung an den Gefäßwänden immer größer wird, so daß immer weniger Ladungen übrig bleiben, die eine immer größere Geschwindigkeit, also auch treibende Feldstärke haben müssen, um den verlangten Strom zu transportieren.

Es werde nun angenommen, das Entladungsrohr sei so eng, daß

$$\mathfrak{E} = 20 \text{ Volt/cm}$$

ist. Dann gelten in Fig. 3 die links befindlichen eingeklammerten Ordinaten.

Die von der Kathode (etwa einer Glühkathode) mit geringen Geschwindigkeiten ausgehenden Elektronen werden durch dieses Feld $\mathfrak{E}$ in der Richtung der X-Achse beschleunigt. Es ist aber ihre Fortschreitungsgeschwindigkeit u in dieser Richtung, sobald der Geschwindigkeitszuwachs auf einer freien Weglänge klein gegen die bereits erreichte Geschwindigkeit geworden ist, nach (3)

$$u = \frac{e\mathfrak{E}}{m}\frac{\lambda}{v} = \frac{\text{Const}}{v}.$$

Also nimmt u um so mehr ab, je weiter die Elektronen in der Richtung der X-Achse fortschreiten, bis sie die Anregungsspannung bei a (Fig. 3) erreichen, wo etwas Neues sich ereignet.

Außer den bisher ausschließlich betrachteten Elektronen strömen auch Kationen durch die Gasstrecke. Bei ihnen kommen größere Geschwindigkeitsansammlungen nicht vor, weil sie gegen Moleküle gleicher Masse stoßen und dabei jedesmal einen wesentlichen Teil, bei zentralem Stoß sogar ihre gesamte Energie verlieren. Ihre Menge wird durch den Mechanismus der Glimmentladung so eingestellt, daß die Summe der von ihnen und von den Elektronen hervorgerufenen Raumladungen, im Mittel, von den gleich zu besprechenden örtlichen Schwankungen abgesehen, gerade das konstante äußere Feld $\mathfrak{E}$ liefert.

Nun beachten wir den wichtigen Satz, daß bei einer Strömung die Menge der in einem gegebenen Volumen gleichzeitig vorhandenen strömenden Teilchen ihrer Geschwindigkeit umgekehrt proportional ist, und sehen sogleich, daß in der Nähe der Kathode, wo die Elektronen schneller strömen, die positive Raumladung der Kationen, dagegen vor der Zone a, wo sie langsamer strömen, die negative Raumladung überwiegt. Das resultierende Feld nimmt also von der Kathode nach a ab.

Sobald die Elektronen bei *a* die Anregungsgeschwindigkeit erreichen, was bei Wasserstoff (H_2) bei 11,9 Volt der Fall ist, würden sämtliche Elektronen zugleich ihre gesamte Geschwindigkeit verlieren, wenn jeder Stoß wirksam wäre, das heißt zur Anregung führte. Es wären dann größere Elektronengeschwindigkeiten als 11,9 Volt in Wasserstoff nicht möglich, solange nicht auf einer einzigen freien Weglänge eine größere Geschwindigkeit erreicht würde.

In Wirklichkeit ist jedoch die Wirksamkeit der Stöße recht gering und von der Elektronengeschwindigkeit abhängig. Der Ausbeutefaktor, das ist der Bruchteil der Stöße, der zur Anregung führt, setzt nach den Untersuchungen von Seeliger u. a. beim Erreichen der Anregungsgeschwindigkeit häufig mit einem maximalen Wert ein, der mit weiter steigender Elektronengeschwindigkeit schnell abnimmt. Die Abhängigkeit des Faktors von der Elektronengeschwindigkeit ist von Seeliger Anregungsfunktion genannt worden. Jede einzelne Spektrallinie hat ihre eigene Anregungsfunktion.

Nun sei für das Folgende zunächst die vereinfachende Annahme gemacht, die Anregungsfunktion einer bestimmten Linie sei so viel größer als die der anderen, daß diese ihr gegenüber in erster Annäherung vernachlässigt werden können, mit anderen Worten: die Intensität einer Linie (oder durch einen Stoß erregten Liniengruppe) übertreffe die der anderen sehr weitgehend.

Dann wird ein guter Teil der Elektronen nach Erreichen der Anregungsgeschwindigkeit dieser Linie bei *a* in den folgenden Stößen, ehe die Anregungsfunktion infolge der zunehmenden Geschwindigkeit wieder klein wird, seine Geschwindigkeit verlieren. Es entsteht also unmittelbar hinter *a* eine starke Elektronenanhäufung und dementsprechend eine starke negative Raumladung. Diese Raumladung schwächt das äußere Feld am stärksten an ihrer der Kathode zugewandten Kante, d. h. bei *a*. Bei hinreichender Stromstärke läßt sich die Schwächung so groß machen, daß das resultierende Feld Null wird. Dann fehlt den bei *a* anlangenden Elektronen der Antrieb in der Richtung zur *X*-Achse. Sie fliegen also ziellos bei *a* hin und her (die freie Weglänge ist 0,5 mm), die Zahl der Zusammenstöße in der Zone *a* und zugleich die Wahrscheinlichkeit eines wirksamen Stoßes nimmt enorm zu, selbst wenn die Anregungsfunktion an sich nicht groß ist.

Die Raumladungszone wirkt also wie ein Hinterhalt, in dem die Elektronen so lange hin und her gejagt werden, bis fast allen ihre Energie weggenommen ist.

Das ist der Kernpunkt im Mechanismus der Schichtbildung: Wir haben eine schmale Zone, in der den meisten Elektronen ihre Geschwindigkeit genommen wird. Sie müssen ihre Laufbahn alle zugleich von vorn anfangen und wiederholen, sobald sie wieder die Anregungsgeschwindigkeit erlangt haben, den Prozeß in der gleichen Weise. Dabei ist zu bedenken, daß die Zone *a* nicht nur diejenigen Elektronen ausplündert, die gerade die Anregungsgeschwindigkeit haben, sondern auch schnellere, sofern sie nur nicht so schnell sind, daß die Anregungsfunktion auf unmerkliche Werte gesunken ist.

Diejenigen Elektronen, die durch die Sperrzone hindurchgelangt sind, ohne ihre Geschwindigkeit zu verlieren, sammeln weiter Geschwindigkeit, wobei die Gefahr der Anregung wegen der abnehmenden Anregungsfunktion immer geringer wird. Sie haben also Aussicht, die Ionisierungsgeschwindigkeit irgendwo zu erreichen und durch Ionisierung die Ladungsverluste an den Gefäßwänden zu decken. Dieser Prozeß hat mit der

Fig. 4.

Schichtbildung nichts zu tun. Vielmehr handelt es sich hier um die von Seeliger und Ôkubo beobachteten durchgehenden schnelleren Elektronen. Doch bilden diese Elektronen zum Teil den an den Schichtkopf anschließenden mehr oder weniger schnell verblassenden, wegen der höheren Elektronengeschwindigkeit vielfach etwas abweichend gefärbten Schweif.

Nach der Anode zu wirkt die negative Raumladung kräftig beschleunigend auf die Elektronen Das resultierende Feld nimmt also beim Durchschreiten der Zone stark zu. Es ergibt sich die in Fig. 4 schematisch dargestellte Feldverteilung, der zum Vergleich die von J. J. Thomson[1]) gemessene ähnliche Feldverteilung gegenübergestellt ist. Die Modifikation des Feldes durch die wechselnde Geschwindigkeit der Kationen ist gering. Sie verlieren bei jedem Stoß einen großen Teil, ja bei zentralem Stoß ihre gesamte Geschwindigkeit. Es sind also unabhängig von der Feldstärke überall Kationen der Geschwindigkeit Null vorhanden, die das Feld überwiegend bestimmen.

[1]) l. c.

Aus der vorstehenden Darstellung des Entstehens von Schichten ergeben sich ohne weiteres eine Anzahl unerläßliche Bedingungen.

1. Wir hatten angenommen, daß die Anregungsfunktion einer Linie sehr viel größer ist als die der anderen. Lassen wir diese Annahme fallen, und nehmen wir Stickstoff als Beispiel, bei dem die Anregungsspannungen zwischen 7,4 und 16,7 Volt liegen und anscheinend keine stark überwiegt, so verteilen sich die Elektronen der Geschwindigkeit Null auf eine so lange Strecke, daß am Ende der Strecke diejenigen Elektronen schon wieder anzuregen vermögen, die am Anfang der Strecke ihre Geschwindigkeit verloren. Die Konzentration langsamster Elektronen auf eine schmale Zone ist also nicht möglich.

Bedingung 1: In reinen Gasen ist die Schichtbildung nur möglich, wenn die Anregungsfunktion einer Linie oder nahe beieinander stehenden Liniengruppe verhältnismäßig groß ist und die der anderen Liniengruppen beträchtlich übertrifft.

Daß von reinen Gasen nur H, H_2 und Hg Schichtentladung zeigen, scheint nur darauf hinzudeuten, daß nur in diesen Gasen diese Bedingungen erfüllt sind.

2. Wenn die Feldstärke so gering ist, d. h. die Entladungsröhren so weit sind, daß die Anregungsspannung erst nach einem längeren Elektronenwege, d. h. im rechten Teile der Fig. 3 erreicht wird, so ist bereits annähernd die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen eingetreten. Das Erreichen der Anregungsgeschwindigkeit verteilt sich über eine längere Strecke. Die Sperrzone und die Schichten können sich nicht ausbilden.

Bedingung 2: Selbst in einem geeigneten Gase ist Schichtbildung nur möglich, wenn die Anregungsspannung bereits nach einer mäßigen Zahl von Zusammenstößen erreicht wird. [Die entsprechende empirisch gefundene Regel lautet: Der Schichtabstand (Zahl der Zusammenstöße) kann nicht größer werden als der Rohrdurchmesser.]

3. Die Sperrzone kann sich nur ausbilden, wenn das äußere Feld genügend geschwächt werden kann.

Bedingung 3: Schichtbildung ist nur oberhalb einer bestimmten Mindeststromdichte möglich, die um so größer ist, je größer der Weglängengradient $\left(\frac{\text{Potentialgradient}}{\text{Weglänge}}\right)$, je enger also das Rohr ist.

Weiter ist die Frage der Fremdgase zu behandeln. Hier sind zwei völlig verschiedene Fälle zu unterscheiden:

I. Es werden Fremdgase zugesetzt, in denen selbst eine geschichtete Entladung möglich ist, also H_2 oder Hg. Bei welchem Prozentsatz von Fremdgasen in diesem Falle geschichtete Entladung einsetzt, hängt davon ab, wie häufig die Fremdgasmoleküle von den Elektronen getroffen werden, d. h. wie dick sie sind und wie stark der Steuerungsmechanismus bei ihnen ausgebildet ist. Deshalb sind von H_2 etwa 10 Proz. nötig, weil es sehr kleine Moleküle und einen mäßigen Steuerungsmechanismus hat, bei Hg dagegen nur geringe Mengen, weil die Hg-Atome groß sind und der Steuerungsmechanismus sehr wirksam ist.

II. Es werden elektronegative Fremdgase zugesetzt (O_2, H_2O, Cl_2, Br_2, J_2).

Hier spielt sich etwas völlig anderes ab. Elektronegative Gase haben die Fähigkeit, sehr langsame Elektronen, die mit ihnen zusammenstoßen, zu fesseln. Die maximale Geschwindigkeit V_{max}, bei der dieses möglich ist, steigt von O_2 über H_2O zu den Halogenen beträchtlich an. Stößt also ein Elektron, das durch Anregung seine Geschwindigkeit verloren hat, mit einem elektronegativen Gasmolekül zusammen, ehe es V_{max} wieder überschritten hat, so ist es verloren. Es entsteht ein schweres negatives Ion, dessen Beweglichkeit um zwei Zehnerpotenzen geringer ist. Also ist auch die Raumladung in solchen Gebieten um zwei Zehnerpotenzen größer. Das heißt, elektronegative Gase begünstigen die Ausbildung der Sperrzone ganz außerordentlich und machen sie auch in Gasen möglich, in denen an sich die Anregungsfunktionen dazu durchaus nicht ausreichen. Und zwar sind um so geringere Mengen Fremdgase nötig, je größer V_{max} ist, also im Einklang mit der Erfahrung am meisten Sauerstoff [2 Proz. nach Neubert][1]), am wenigsten J (0,006 Proz.).

Bei der Schichtentladung lassen sich der Gasdruck, die Schichtpotentialdifferenz, der Schichtabstand, also auch das mittlere $\mathfrak{E}$, die Feldstärke, leicht messen. Man könnte also geneigt sein, bei Kenntnis einer der beiden Größen: Anregungsspannung der maßgebenden Linie und Stoßverlust α, die andere mit Hilfe einer Kurve gemäß Fig. 3 zu ermitteln. Leider stehen einer genauen Ermittlung zwei Schwierigkeiten gegenüber, nämlich die Inkonstanz der Temperatur und der Feldstärke.

Die Frage der Ermittlung der Temperatur des Gases einer Glimmentladung befindet sich in einem sehr traurigen Stadium. Sondenmessungen geben zweifellos viel zu niedrige Werte. Die bisher für zuverlässig gehaltene Berechnung der Temperatur nach einer von Warburg gegebenen Methode führt andererseits zu wesentlich zu hohen Werten.

[1]) G. Neubert, Phys. ZS. **15**, 430, 1914.

Denn ein großer Teil der dem Strome in der Gasstrecke entzogenen Energie wird nicht als Wärme, sondern als potentielle Energie geladener Ionen an die Gefäßwände transportiert und dort erst durch Neutralisierung der Ionen in Wärme verwandelt. Die einzige sichere Methode, die Messung der Verbreiterung der Spektrallinien nach Gehrcke und Lau, ist leider ohne gleichzeitige Messung von Strom und Spannung der Glimmentladung durchgeführt, da den Forschern kein hinreichend hochgespannter Gleichstrom zur Verfügung stand, so daß bisher ein Maßstab für den bei der Rechnung nach Warburg sich ergebenden Fehler fehlt.

Die Feldstärke andererseits schwankt gemäß Fig. 4, während Fig. 3 unter Voraussetzung konstanter Feldstärke berechnet ist. Die Folge ist, daß die Geschwindigkeit der Elektronen anfangs schneller, später langsamer zunimmt als gemäß Gleichung (5), die Verluste also größer werden, als berechnet. Immerhin lassen sich einigermaßen sichere obere Grenzwerte für die Stoßverluste ableiten.

Als Beispiel für die Rechnungen seien zwei Messungen von Neubert[1]) herausgegriffen, dessen Untersuchungen als besonders zuverlässig gelten.

Neubert fand

	1. Enge blaue Schichten (H^{α})	2. Weite rote Schichten (H^{α}_{2})
Druck	0,501 mm	0,527 mm
Schichtpotentialdifferenz	12,37 Volt	20,5 Volt
Strom	80 mA	120 mA
Rohrdurchmesser	2,84 cm	2,84 cm
Schichtabstand	1,028 cm	1,915 cm
Daraus $\mathfrak{E}$	12,03 Volt/cm	10,70 Volt/cm

Wird nun angenommen, daß 1. die Temperaturerhöhung zu vernachlässigen sei, 2. die Stoßverluste α rein elastischem Stoß entsprechen, 3. die mittlere freie Weglänge, geschätzt nach Townsend $4 \cdot 10^{-2}$ mm bei 1 m Druck sei (gaskinetisch $5{,}17 \cdot 10^{-2}$), so ergibt sich

λ	$8 \cdot 10^{-2}$ cm Volt	$7{,}58 \cdot 10^{-2}$ cm Volt
V_x (Wahre mittlere Geschwindigkeit nach Durchlaufen des Schichtabstandes)	11,6	16,7
Gesamter mittlerer Stoßverlust beim Durchlaufen des Schichtabstandes	0,43	3,8

Der Wert 16,7 Volt ist zweifellos zu groß und ein Beweis, daß die Stoßverluste in Wasserstoff etwas größer sind, als dem rein elastischen Stoß entspricht.

[1]) l. c.

In einer früheren [1]) Arbeit habe ich für Wasserstoff einen Stoßverlust von $\alpha = 19{,}6 \cdot 10^{-4}$ (also nicht ganz viermal soviel als bei rein elastischem Stoße) vermutet. Damit ergibt sich

$$V_{x_1} = 10{,}15 \text{ Volt} \quad \text{und} \quad V_{x_2} = 11{,}8 \text{ Volt}.$$

Das sind den richtigen naheliegende Werte. Dagegen hatte Hertz seinerzeit für Wasserstoff Stoßverluste von 6 Proz. angenommen. Rechnet man nur mit 1 Proz., so wird

$$V_x = 5{,}7 \text{ und } 6{,}86 \text{ Volt},$$

also schon ganz unmögliche Werte.

Was endlich die Temperatur des Gases bei den Neubertschen Messungen anlangt, so berechnet sich nach der Warburgschen Formel

$$\bar{u} = 0{,}0094 \cdot \frac{v \cdot i}{k},$$

wo $v = \mathfrak{E}$, $i =$ Strom in Ampere, $k =$ Wärmeleitvermögen des Gases in cal/cm grad sec ist, mit $k = 0{,}0005$ eine mittlere Übertemperatur $\bar{u}$ des Gases über die Gefäßtemperatur

$$\bar{u}_1 = 18^0\,\text{C}, \quad \bar{u}_2 = 24^0\,\text{C}.$$

Diese Werte sind also zu hoch berechnet: Die Temperaturen halten sich in erträglichen Grenzen.

Die angeführten Rechnungen dürften vor allem gezeigt haben, daß es ganz unzulässig ist, die Schichtpotentialdifferenz mit der Geschwindigkeit der Elektronen nach Durchlaufen des Schichtabstandes zu identifizieren. Diese ist unter Umständen ganz wesentlich geringer.

Die vorstehend entwickelte Theorie der geschichteten Entladung mathematisch zu formulieren, erscheint mir zwecklos, solange ihre Grundlagen, die Anregungsfunktionen und die Abhängigkeit der freien Weglängen der Elektronen von ihrer Geschwindigkeit nicht in mathematischer Form vorliegen.

Ferner habe ich, um nicht zu verwirren, zunächst davon abgesehen, Einzelheiten und Verfeinerungen der Theorie, wie z. B. die Möglichkeit der Verlagerung der Sperrzone von einer Anregungsspannung auf eine andere bei wachsender Stromdichte, oder das Auftreten von Schichtpaaren und farbigen Säumen in unreinen Gasen und anderes zu behandeln.

[1]) ZS. f. Phys. **22**, 70, 1924.

Über die Absorption des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien. I.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1924.)

In der folgenden Arbeit werden auf Grund eines einfachen Modells optisch-inhomogener Körper einige Korrektionen zum Gesetze von Beer eingeführt, wonach das genannte Gesetz auch für diese Körper sich experimentell bestätigen läßt.

Unter einem optisch-inhomogenen Körper verstehen wir hier einen solchen, welchen man in eine große Zahl Elemente zerlegen kann, die das Licht zerstreuen und absorbieren. Wenn durch einen solchen Körper ein Lichtstrahl sich fortpflanzt, so wird er zum Teil absorbiert und zum Teil in verschiedene Richtungen zerstreut. Wenn man von der Lichtzerstreuung absieht, so erhält man für die Intensität des durch den Körper gegangenen Lichtes J_d nach dem Gesetze von Beer [1]) den folgenden Ausdruck:

$$J_d = e^{-\beta L}, \tag{1}$$

wobei L die Dicke der lichtabsorbierenden Schicht und β eine Konstante bedeuten. Hier wie auch in allen folgenden Fällen nehmen wir die Intensität des einfallenden Lichtes gleich 1. Wenn wir jetzt auch die Lichtzerstreuung durch die Elemente des Körpers in Betracht ziehen, so wird es sehr schwierig, die Gültigkeit des Gesetzes von Beer auch für diesen Fall theoretisch zu beweisen, da wir im allgemeinen den Charakter der Lichtzerstreuung durch ein jedes Element nicht kennen. Zwar hat z. B. Lommel [2]) angenommen, daß jedes Element das Licht in allen Richtungen gleich zerstreut, doch hat sich die Formel, die mittels dieser Annahme für diffuse Lichtreflexion abgeleitet war, experimentell nicht bestätigt.

Deshalb wurde von mir eine experimentelle Prüfung des Gesetzes von Beer vorgenommen. Als ein optisch-inhomogener Körper wurde Milchglas von verschiedener Dicke gewählt und die Intensität des durchgegangenen Lichtes mittels eines Spektrophotometers von König-Martens in gewöhnlicher Weise gemessen.

Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind in Tabelle 1 gegeben; dabei bedeutet α die Ablesung an dem Nicol des Spektrophotometers und

[1]) Beer, Pogg. Ann. **86**, 78, 1852.
[2]) Lommel, Wied. Ann. **10**, 449, 1880.

α_0 die Stellung des Nicols ohne absorbierende Schicht. L ist in Millimetern gemessen.

Tabelle 1.

I. Die Richtung des einfallenden Lichtes ist senkrecht zum Milchglas. $\lambda = 550\,m\mu$, $\alpha_0 = 75^0$.

L	0,09	0,12	0,27	0,52	1,01	1,99	2,52	3,00	5,52
α . .	36,0°	26,6°	21,4°	18,3°	15,3°	9,6°	7,4°	4,9°	0,5°
J_d . .	0,072	0,018	0,0115	0,0089	0,0052	0,0020	0,0012	0,00065	0,00006
$\lg J_d$	—1,14	—1,74	— 1,94	— 2,10	— 2,28	— 2,70	— 2,92	— 3,19	— 4,22

II. Das einfallende Licht ist diffus zerstreut. $\lambda = 550\,m\mu$, $\alpha_0 = 21{,}4^0$.

L	0,25	0,74	1,72	2,25	2,73	5,25
α . . .	18,3°	15,3°	9,6°	7,4°	4,9°	0,5°
J_d . . .	0,74	0,47	0,17	0,10	0,057	0,005
$\lg J_d$ . .	— 0,13	— 0,30	— 0,77	— 1,00	— 1,24	— 2,30

Um jetzt zu prüfen, ob die aufgeführten Zahlen wirklich dem Gesetze von Beer folgen, kann man folgendermaßen verfahren. Wenn man den Ausdruck (1) logarithmiert, so erhält man:

$$\lg J_d = -\beta L \lg e. \tag{2}$$

Diese Formel gibt uns eine lineare Abhängigkeit zwischen L und $\lg J_d$. Wenn man die Werte von L auf der Abszissenachse und die Werte von $\lg J_d$ auf der Ordinatenachse eines Linienkoordinatensystems aufträgt (Fig. 1), so erhält man folgendes: Wenn die Mattglasschicht durch diffuses Licht beleuchtet wird, so bestätigt sich das Gesetz von Beer für alle Schichtdicken vollkommen (Kurve 1): alle Punkte liegen auf einer Geraden (der Beobachtungsfehler ist gleich 2,5 Proz.). Wenn aber das einfallende Licht parallel und normal zur Schicht gerichtet ist (Kurve 2), so bestätigt sich das genannte Gesetz nur dann, wenn

$$L > 0{,}12$$

ist. Dabei muß man aber statt J_d die Größe KJ_d in die Formel (2) einsetzen, wobei K das Verhältnis zwischen den Intensitäten des parallelen Lichtstromes und des diffusen Lichtes ausdrückt; danach erhalten wir:

$$\lg(KJ_d) = -\beta L \lg e,$$
$$\lg K + \lg J_d = -\beta L \lg e. \tag{3}$$

Diese Formel entspricht auch der Lage der betreffenden Geraden in dem Koordinatensystem. Die Abweichungen bei kleinerer Schichtdicke

lassen sich folgendermaßen erklären. Wenn die streuende und absorbierende Schicht genügend klein ist, also wenn die Zahl der Elemente, die ein Lichtstrahl treffen kann, gering ist, so werden einige Strahlen die Schicht passieren, ohne auf ein Element zu treffen. Es werden sozusagen Lücken in der Schicht entstehen, durch welche das Licht unverändert sich fortpflanzen kann. Bei der Verkleinerung der Schichtdicke wird die Zahl und Größe dieser Lücken schnell wachsen, wodurch die Intensität des Lichtes, welches unverändert die Schicht passierte, vergrößert werden muß.

Deshalb wird auch die gesamte Intensität des durchgegangenen Lichtes J_d größer sein, als es nach dem Gesetze von Beer zu erwarten

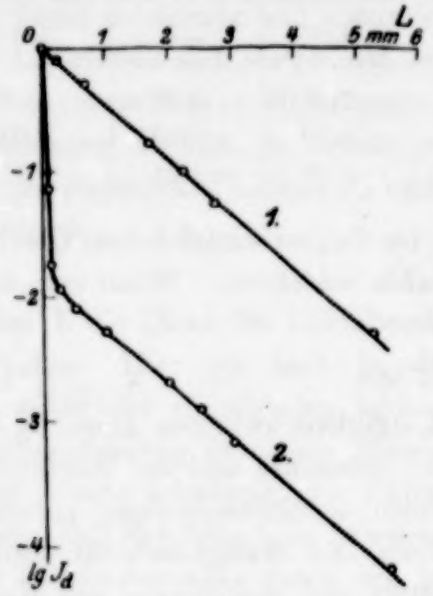


Fig. 1. Milchglas.

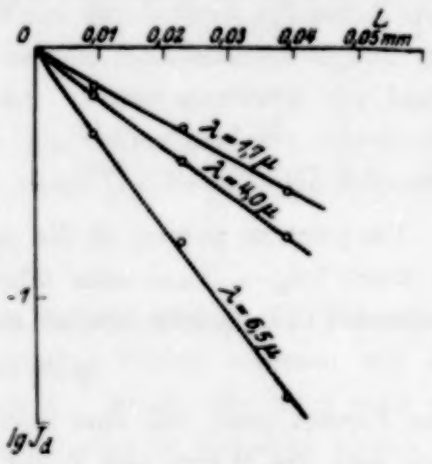


Fig. 2. Ruß.

wäre. In dem Falle aber, daß das einfallende Licht diffus ist, wird die Wirkung der Lücken wenig zu bemerken sein, da die Schwächung des Lichtes beim Passieren einer Milchglasschicht hauptsächlich nicht durch Absorption, sondern durch Zerstreuung bedingt ist. Wenn die Zerstreuungsfähigkeit klein ist, so muß also das Gesetz von Beer beim Einfallen auch von parallelem Licht besser bestätigt werden. Hier können z. B. die Beobachtungsergebnisse von K. Ångström[1]) vorgeführt werden. K. Ångström hat die Intensität der infraroten Strahlen gemessen, die eine Schicht von Ruß passieren. In Tabelle 2 sind die interessantesten Zahlen gegeben (L ist in Millimetern gemessen).

[1]) K. Ångström, Wied. Ann. **36**, 815, 1889.

Die Beziehung zwischen den aufgeführten Werten von L und $\lg J$ ist in Fig. 2 in Linienkoordinaten dargestellt. Wie man sieht, ist die Abhängigkeit eine lineare, was das Gesetz von Beer auch in diesem Falle bestätigt. Dabei ist die Krümmung der Geraden für kleine Werte von L fast nicht zu bemerken, was mit dem Vorhergesagten in Übereinstimmung ist. Wenn wir sehr dünne optisch-inhomogene Schichten nehmen, können wir sogar die Krümmung der Geraden in entgegengesetzter Richtung, also nach unten bekommen. Das wird immer dann geschehen, wenn die erwähnten Lücken so groß werden, daß nur ein geringer Teil des einfallenden Lichtes absorbiert oder zerstreut wird. Bei weiterer Verkleinerung der Schichtdicke wird sich dann die Intensität des durchgegangenen Lichtes nur wenig ändern, wonach J_d und $\lg J_d$ nahezu konstant bleiben werden. Das muß aber die Krümmung der Kurve nach unten verursachen.

Tabelle 2. Ruß. (Fig. 2.)

L		0,009	0,023	0,038
$\lambda = 1{,}7\,\mu$	J_d	0,443	0,168	0,039
	$\lg J_d$ . . .	— 0,35	— 0,78	— 1,41
$\lambda = 4{,}0\,\mu$	J_d	0,644	0,345	0,174
	$\lg J_d$ . . .	— 0,19	— 0,46	— 0,76
$\lambda = 6{,}0\,\mu$	J_d	0,688	0,425	0,262
	$\lg J_d$ . . .	— 0,16	— 0,37	— 0,58

Einen solchen Effekt erhalten wir z. B. in dünnen Metallschichten, die durch Kathodenzerstäubung gewonnen werden können. Die Werte von $\ln J_d$, welche in den Tabellen 3 und 4 gegeben sind, habe ich nach den Beobachtungsergebnissen von W. Plank[1]) für Kupfer und von B. Pogany[2]) für Gold berechnet. Dabei wurde von mir die Intensität des einfallenden Lichtes auch hier gleich 1 genommen. L ist in $m\mu$ gegeben.

Wie die Fig. 3 zeigt[3]), haben wir hier wirklich eine doppelte Krümmung der Kurve, wobei man deutlich sieht, daß die Lücken bei der Kupferschicht dann entstehen, wenn seine Dicke gleich 3,5 $m\mu$ ist. Für

[1]) W. Plank, Phys. ZS. **15**, 563, 1914.

[2]) B. Pogany, Phys. ZS. **17**, 251, 1916; vgl. auch H. Fritze, Ann. d. Phys. **47**, 777, 1915.

[3]) Da hier anstatt der dekadischen natürliche Logarithmen genommen sind, so ist der Maßstab für die Kurven dieser Figur mit anderen Figuren nicht zu vergleichen.

Tabelle 3. Kupfer. $\lambda = 580\,m\mu$. (Fig. 3, Kurve 3.)

L	1,3	2,0	3,0	4,6	5,0	6,6	8,4	8,9	10,6	12,1	22,0
$\ln J_d$	—0,08	—0,15	—0,24	—0,98	—1,29	—1,66	—2,43	—2,60	—3,10	—3,50	—7,05

Tabelle 4.

Gold. $\lambda = 600\,m\mu$ (Fig. 3, Kurve 1); $\lambda = 700\,m\mu$ (Fig. 3, Kurve 2).

L	1,5	3,4	5,4	6,5	6,7	7,2	9,2	12,0
$\lambda = 700\,m\mu$; $\ln J_d$	—0,05	—0,12	—0,14	—0,15	—0,17	—0,22	—0,27	—0,73
$\lambda = 600\,m\mu$; $\ln J_d$	—0,01	—0,09	—	—0,07	—	—0,09	—0,12	—0,44

L	17,3	23,1	28,6	30,9	31,9	32,2	39,5
$\lambda = 700\,m\mu$; $\ln J_d$	— 1,05	— 1,66	— 2,00	—	—	— 2,28	— 2,82
$\lambda = 600\,m\mu$; $\ln J_d$	— 0,72	— 1,24	— 1,53	— 1,66	— 1,78	— 1,78	— 2,30

Gold ist der entsprechende Wert 10 $m\mu$. Diese Zahlen sind in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß das elektrische Leitvermögen solcher Schichten gerade bei Dicken, die kleiner sind als die angegebenen Werte, sehr rasch abnimmt. Das Vorhandensein der Lücken erklärt auch in einfachster Weise die Vergrößerung der Reibungskraft, die auf die freien Elektronen nach der Annahme von W. Plank[1]) in solchen Schichten wirkt.

Die Gültigkeit des betrachteten Gesetzes für optisch-inhomogene Schichten kann auch in anderer Weise geprüft werden. Wenn die Absorption einer solchen Schicht durch die Anwesenheit eines Pigmentes, z. B. eines Anilinfarbstoffs, bedingt ist, so muß nach Beer folgender Zusammenhang zwischen J_d und der Konzentration des Pigmentes C bestehen:

$$M J_d = e^{-\beta' C}, \tag{4}$$

wo β' und M Konstanten sind. M ist dabei von der Lichtabsorption der Schicht ohne Pigment abhängig. Nach dem Logarithmieren dieses Ausdruckes erhalten wir:

$$\lg M + \lg J_d = -\beta' C \lg e, \tag{5}$$

also eine lineare Abhängigkeit zwischen $\lg J_d$ und C.

Wenn die absorbierende Schicht genügend dünn ist (z. B. Gewebe), so kann nach dem Vorhergesagten ein Teil des Lichtes durch vorhandene

[1]) W. Plank, l. c.; vgl. auch K. Lauch, Ann. d. Phys. **74**, 72, 1924.

Lücken in der Schicht unverändert durchgehen. Ist die Intensität eines solchen Lichtes D, so wird nur die Größe $J_d - D$ für die Absorption

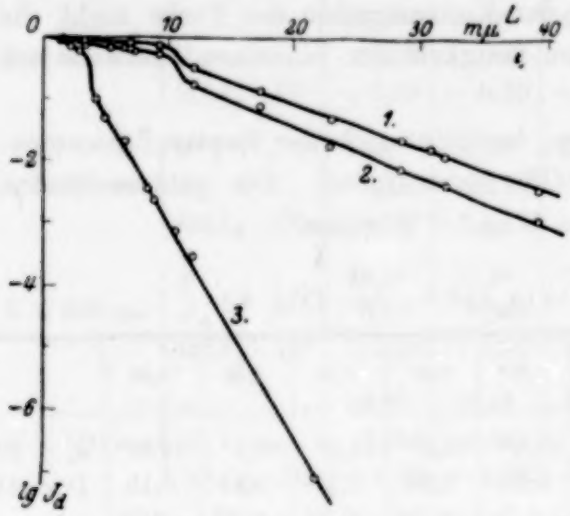


Fig. 3.

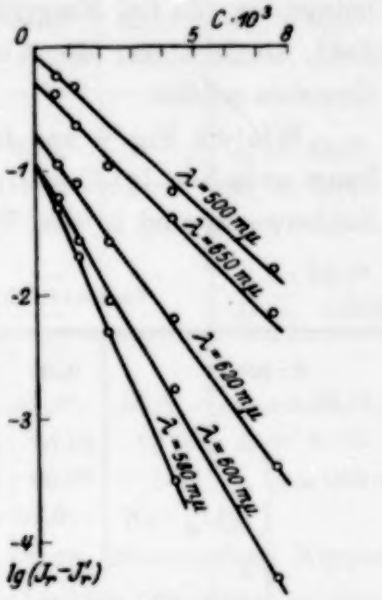


Fig. 6. Kristallviolett.

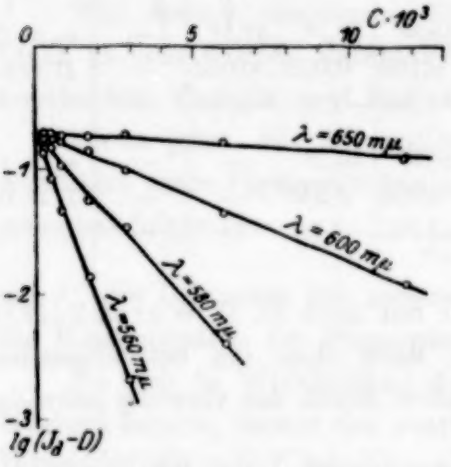


Fig. 4. Fuchsin auf Seide.

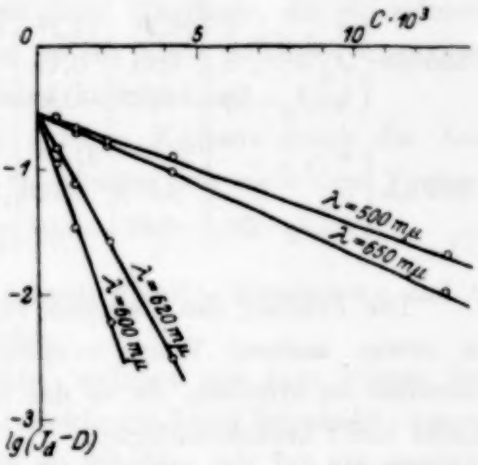


Fig. 5. Kristallviolett auf Seide.

gültig sein. Danach muß man in die Formel (5) anstatt J_d die Größe $J_d - D$ einsetzen. Dann erhalten wir:

$$\lg M + \lg (J_d - D) = -\beta' C \lg e. \tag{6}$$

Der lineare Zusammenhang zwischen $\lg (J_d - D)$ und C, welchen diese Formel ergibt, kann durch den Vergleich mit Beobachtungsergebnissen geprüft werden. Man kann für diesen Zweck die Zahlen benutzen,

welche G. P. Woronkoff[1]) für einen seidenen Stoff, mit Fuchsin und Kristallviolett gefärbt, erhalten hat.

In diesen Fällen kann man D für alle Werte von C als konstant betrachten, da bei Vergrößerung der Konzentration der Farbe nicht die Zahl, sondern nur die Absorptionsfähigkeit der einzelnen Elemente des Gewebes wächst.

Wie die Fig. 4 und 5 zeigen, bestätigt sich der lineare Zusammenhang zwischen $\lg(J_d - D)$ und C[2]) befriedigend. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in den Tabellen 5 und 6 gegeben.

Tabelle 5. Fuchsin auf Seide. (Fig. 4.)

$C \cdot 10^3$		0,236	0,425	0,824	1,67	2,84	5,98	11,68	
$\lambda = 650\ m\mu$	α	24,5°	24,5°	25,1°	25,2°	24,8°	26,1°	29,8°	$\alpha_0 = 12{,}6°$
	J_d . . .	0,24	0,24	0,23	0,23	0,23	0,21	0,15	$D = 0{,}04$
	$\lg(J_d - D)$	−0,70	−0,70	−0,72	−0,72	−0,72	−0,77	−0,96	
$\lambda = 600\ m\mu$	α	25,0°	25,1°	25,6°	27,9°	30,9°	36,2°	44,5°	$\alpha_0 = 12{,}6°$
	J_d . . .	0,23	0,23	0,22	0,18	0,14	0,095	0,052	$D = 0{,}04$
	$\lg(J_d - D)$	−0,72	−0,72	−0,74	−0,85	−1,00	−1,35	−1,92	
$\lambda = 580\ m\mu$	α	25,9°	27,1°	29,7°	35,8°	39,2°	47,1°	—	$\alpha_0 = 12{,}6°$
	J_d . . .	0,21	0,19	0,15	0,100	0,075	0,044	—	$D = 0{,}04$
	$\lg(J_d - D)$	−0,77	−0,82	−0,96	−1,24	−1,46	−2,40	—	
$\lambda = 560\ m\mu$	α	28,0°	31,7°	36,7°	43,0°	46,7°	—	—	$\alpha_0 = 12{,}7°$
	J_d . . .	0,175	0,130	0,089	0,058	0,045	—	—	$D = 0{,}043$
	$\lg(J_d - D)$	−0,87	−1,07	−1,34	−1,85	−2,70	—	—	

Die Prüfung des Gesetzes von Beer hat auch G. P. Woronkoff[3]) in etwas anderer Weise vorgenommen, doch ohne ein befriedigendes Resultat zu erhalten, da er das unverändert durch das Gewebe gehende Licht nicht berücksichtigte.

Nachdem wir alle besprochenen Korrektionen eingeführt haben, können wir nach dem Gesagten die Gültigkeit des Gesetzes von Beer für optisch-inhomogene Körper annehmen.

---

[1]) G. Woronkoff, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1918, Nr. 7/9, S. 200. Eine kurze Übersicht über diese Arbeit ist auch in Deutschland erschienen: N. Uspenski und G. Woronkoff, ZS. f. Phys. **17**, 112, 1923, und G. P. Woronkoff, ZS. f. techn. Phys. **3**, 99, 1924.

[2]) C gibt hier das Gewichtsverhältnis zwischen dem Farbstoff und dem Gewebe.

[3]) G. P. Woronkoff, l. c.

Tabelle 6. Kristallviolett auf Seide. (Fig. 5.)

$c \cdot 10^3$		0,60	1,18	2,23	4,24	13,05	
$\lambda = 650$ mμ	α	39,1°	41,9°	44,5°	51,0°	62,5°	$\alpha_0 = 23{,}1°$
	J_d . . .	0,303	0,248	0,207	0,140	0,054	$D = 0{,}043$
	$\lg(J_d - D)$	− 0,59	− 0,70	− 0,80	− 1,02	− 1,96	
$\lambda = 620$ mμ	α	44,8°	51,5°	58,6°	63,4°	—	$\alpha_0 = 23{,}1°$
	J_d . . .	0,200	0,126	0,075	0,050	—	$D = 0{,}047$
	$\lg(J_d - D)$	− 0,82	− 1,11	− 1,57	− 2,52	—	
$\lambda = 600$ mμ	α	48,1°	57,2°	61,6°	—	—	$\alpha_0 = 23{,}1°$
	J_d . . .	0,165	0,084	0,058	—	—	$D = 0{,}053$
	$\lg(J_d - D)$	− 0,94	− 1,47	− 2,22	—	—	
$\lambda = 500$ mμ	α	38,7°	42,6°	43,9°	47,2°	59,8°	$\alpha_0 = 23{,}1°$
	J_d . . .	0,310	0,234	0,220	0,174	0,068	$D = 0{,}047$
	$\lg(J_d - D)$	− 0,58	− 0,72	− 0,76	− 0,89	− 1,68	

Außer dem Licht, das sich direkt durch einen inhomogenen Körper fortpflanzt, wird auch ein Teil des einfallenden Lichtes von einem solchen Körper in verschiedene Richtungen zerstreut bzw. diffus reflektiert.

Wir können annehmen, daß die mittlere Weglänge, die ein solches Licht in dem Körper durchläuft, bevor es ins Freie gelangen kann, bei konstantem Einfalls- und Reflexionswinkel konstant ist.

Wenn jetzt die Absorption eines solchen Körpers durch die Anwesenheit eines Pigmentes bedingt ist, so erhalten wir nach dem Vorhergesagten folgendes:

$$J_r'' = p e^{-\gamma C}, \tag{7}$$

wo J_r'' die Intensität des zerstreuten Lichtes, p und γ Konstanten und C die Konzentration des Pigmentes bedeuten.

Da sich in Wirklichkeit dem Lichte, welches aus dem Innern des Körpers kommt, immer das oberflächenreflektierte Licht beimischt, dessen Intensität wir mit J_r' bezeichnen können, so erhalten wir für die gesamte Intensität des diffusen Lichtes J_r den Ausdruck

$$J_r = J_r' + J_r'',$$

woraus folgt

$$J_r'' = J_r - J_r'.$$

Wenn man diesen Wert in die Formel (7) einstellt, so erhält man:

$$J_r - J_r' = p e^{-\gamma C},$$

und nach dem Logarithmieren:

$$\lg (J_r - J_r') = \lg p - \gamma C \lg e. \tag{8}$$

Die lineare Abhängigkeit zwischen $\lg(J_r - J'_r)$ und C, welche diese Formel gibt, kann durch die Beobachtungsergebnisse geprüft werden, welche G. P. Woronkoff für einen Seidenstoff erhalten hat[1]). Als Farbe diente dabei Kristallviolett. Wie Fig. 6 zeigt, wird auch hier der erwähnte lineare Zusammenhang bestätigt. Die entsprechenden Zahlen sind in Tabelle 7 gegeben. Die Einfallsrichtung des Lichtes war dabei senkrecht und der Reflexionswinkel war gleich 20°. J_r ist in willkürlichen Einheiten gegeben.

Tabelle 7. Kristallviolett auf Seide. (Fig. 6.)

$C \cdot 10^3$		0,60	1,18	2,23	4,25	7,50	
$\lambda = 650$ mμ	α	41,8°	37,7°	31,6°	26,3°	22,7°	$\alpha_0 = 54°$
	J_r	0,40	0,30	0,19	0,122	0,087	$J'_r = 0,08$
	$\lg(J_r - J'_r)$	−0,38	−0,66	−0,96	−1,38	−2,15	
$\lambda = 620$ mμ	α	30,3°	26,5°	20,8°	18,2°	17,2°	$\alpha_0 = 54°$
	J_r	0,165	0,125	0,073	0,054	0,048	$J'_r = 0,0476$
	$\lg(J_r - J'_r)$	−0,95	−1,10	−1,58	−2,19	−3,40	
$\lambda = 600$ mμ	α	25,4°	20,2°	17,5°	16,4°	16,2°	$\alpha_0 = 55°$
	J_r	0,102	0,068	0,050	0,0434	0,0417	$J'_r = 0,04165$
	$\lg(J_r - J'_r)$	−1,22	−1,58	−2,05	−2,77	−4,30	
$\lambda = 580$ mμ	α	24,4°	19,5°	16,7°	15,6°	—	$\alpha_0 = 55°$
	J_r	0,090	0,058	0,042	0,0372	—	$J'_r = 0,0369$
	$\lg(J_r - J'_r)$	−1,28	−1,68	−2,30	−3,50	—	
$\lambda = 500$ mμ	α	49,0°	41,0°	—	27,6°	23,3°	$\alpha_0 = 54°$
	J_r	0,65	0,41	—	0,137	0,092	$J'_r = 0,075$
	$\lg(J_r - J'_r)$	−0,24	−0,45	—	−1,20	−1,66	

Zusammenfassung.

1. Das Gesetz von Beer bestätigt sich für optisch-inhomogene Medien nur dann, wenn die Schichtdicke genügend groß oder das einfallende Licht diffus ist.

2. Die Abweichungen von dem erwähnten Gesetze bei dünnen Schichten lassen sich durch Anwesenheit von Lücken in der absorbierenden Schicht erklären.

3. Diese Erklärung gilt auch für dünne Metallschichten[2]), was in Übereinstimmung mit den Eigenschaften der freien Elektronen in solchen Schichten ist.

[1]) G. P. Woronkoff, ZS. f. techn. Phys., l. c.

[2]) Gold- und Kupferschichten, durch Kathodenzerstäubung gewonnen.

4. Wenn ein optisch-inhomogener Körper durch ein Pigment gefärbt ist, so wird die Intensität des durchgegangenen und des diffus zerstreuten Lichtes von der Konzentration des Pigments abhängig sein. Diese Abhängigkeit folgt auch dem Gesetze von Beer, wenn die Wirkung der Lücken bzw. der Oberflächenreflexion ausgeschlossen ist.

Zum Schluß fühle ich mich veranlaßt, Herrn G. P. Woronkoff meinen besten Dank auszusprechen für sein freundliches Interesse an meiner Arbeit und die Erlaubnis, meine Beobachtungen im Physikalischen Laboratorium des Moskauer K. Marx-Instituts für Volkswirtschaft auszuführen.

Moskau, den 24. November 1924.

Die Polarisation der gestreuten Röntgenstrahlen.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 5. Dezember 1924.)

Der Wellenlängenänderung bei der Streuung harter Röntgenstrahlen entspricht eine leicht angebbare Abweichung des Streuwinkels linearer Polarisation von dem klassischen Wert.

In seiner Quantentheorie der Zerstreuung der Röntgenstrahlen hebt A. H. Compton [1]) hervor, daß das Feld der Streustrahlung bezüglich der Wellenlängenänderung übereinstimmt mit dem klassischen Streufeld eines virtuellen Elektrons, welches sich in der Primärrichtung gleichförmig mit der Geschwindigkeit

$$v = \beta c = \frac{c}{1 + mc\lambda/h}$$

bewegt, wo λ die Primärwellenlänge, m die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit, h die Plancksche Konstante ist. Die Vermutung liegt nahe, daß das wirkliche Streufeld in allen Punkten identisch ist mit dem klassisch berechneten dieses virtuellen Elektrons. Diese Annahme ist bereits bei früherer Gelegenheit von Bohr und Mitarbeitern [2]) benutzt worden; auf ihr beruht im Grunde auch die Comptonsche Berechnung der Intensitätsverteilung der Streustrahlung [1]). Auf dem gleichen Wege lassen sich nun auch direkt die Polarisationsverhältnisse finden [indem man etwa die bekannten Heavisideschen Gleichungen für das Feld eines bewegten Oszillators [3]) ansetzt]. Hierfür soll ein einfaches Beispiel gegeben werden.

Wir denken uns ein paralleles, linear polarisiertes Röntgenstrahlenbündel auf einen leichtatomigen Körper auffallend und fragen nach der Richtung, in welcher die Streustrahlung verschwindet. In einem mitbewegten System schwingt das virtuelle Elektron parallel zum elektrischen Vektor, also senkrecht zum einfallenden Strahl, dies ist somit auch die Auslöschungsrichtung in diesem System. Von einem ruhenden System aus erscheint dagegen der ausgelöschte Strahl nach vorn gedreht, und

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.
[2]) Bohr, Kramers und Slater, ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924.
[3]) Vgl. z. B. Paulis Enzyklopädieartikel, S. 652.

zwar gilt für den Winkel ϑ_0, welchen er mit der Primärrichtung bildet, die Aberrationsgleichung:

$$\cos\vartheta_0 = \beta = \frac{1}{1 + mc\lambda/h}.$$

Sind die Primärstrahlen unpolarisiert, so ist die Streustrahlung unter diesem Winkel ϑ_0 linear polarisiert. Für $\lambda = \infty$ ergibt sich der klassische Wert $\pi/2$.

Dieses einfache Resultat stimmt praktisch überein mit demjenigen, welches kürzlich G. E. M. Jauncey[1]) auf Grund einer Korpuskularvorstellung der Strahlung und unter zum Teil recht willkürlichen Annahmen gewonnen hat; bei uns stellt die Erscheinung sich einfach dar als der dem Dopplereffekt (nämlich Comptoneffekt) parallel gehende Aberrationseffekt. Derselbe Verfasser und H. E. Stauss[2]) haben auch Versuche zur Prüfung der Formel angestellt, indem sie polarisierte Röntgenstrahlen an Paraffin zerstreuten. Mit einer Wellenlänge $\lambda = 0{,}25$ Å.-E. fanden sie das Intensitätsminimum bei 87° 30′ (theoretisch $\vartheta_0 = 84°\,47'$), mit $\lambda = 0{,}54$ Å.-E. ergab sich ϑ_0 zu etwa 90° (theoretisch 87° 30′), doch werden die Messungen als etwas unsicher bezeichnet. Die Abweichung vom klassischen Wert ($\vartheta_0 = \pi/2$) im ersteren Falle ist im richtigen Sinne und von der richtigen Größenordnung; daß sie unter dem theoretischen Wert bleibt, wäre schon dadurch erklärt, daß neben der „Quantenstreuung" auch klassische Streuung eintritt, wie das Auftreten der unmodifizierten Linie im Spektrum der Streustrahlung lehrt.

Charlottenburg, den 1. Dezember 1924.

---

[1]) G. E. M. Jauncey, Phys. Rev. **23**, 313, 1924.
[2]) G. E. M. Jauncey und H. E. Stauss, ebenda S. 762.

Anregung von Atomen und Molekülen zur Lichtemission durch Einstrahlung. I.

Von **A. Terenin** in Leningrad.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 5. November 1924.)

1. §§ 1—5: Es wird die Methode der optischen Anregung der Atome zur Lichtemission (Resonanz- und Fluoreszenzstrahlung) ausgearbeitet und auf die Elemente Cd, Tl, Pb, Bi angewendet. Das vollständige Spektrum des erregten Leuchtens besteht aus folgenden Linien: Cd: 3261 ($1S \longleftrightarrow 2p_2$), 2289 ($1S \longleftrightarrow 2P$); Tl: 3776 ($2p_2 \longleftrightarrow 2s$), 5351 ($2p_1 \longleftarrow 2s$); 2768 ($2p_2 \longleftrightarrow 3d_2$) 3530 ($2p_1 \longleftarrow 3d_2$); Pb: 2833 ($2p_4 \longleftrightarrow 2s$), 3640 ($2p_3 \longleftarrow 2s$), 4058 ($2p_2 \longleftarrow 2s$); Bi: 3068 ($a \longleftrightarrow c$), 4723 ($b \longleftarrow c$), 2277 ($a \longleftrightarrow d$). § 6: Bei Erregung von frisch gebildetem Dampf des Hg oder Cd mit Frequenzen, die in die Absorptionsbanden 1850 bzw. 2289 fallen, bekommt man eine kräftige Reemission der erregenden Linien. Eine Erregung des Cd-Dampfes mit 2289 allein bewirkt, unter diesen Umständen, die Emission auch der Linie 3261. Diese Leuchterscheinungen werden Molekülen zugeschrieben. 2. Es wird eine Methode der photographischen Intensitätsmessung im Ultraviolett angegeben, die ermöglicht, den Verlauf der Intensität der emittierten Strahlung in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Umständen meßbar zu verfolgen.

Das Gebiet der Erscheinungen, die man unter dem Namen Fluoreszenz einatomiger Gase zusammenfassen kann, ist sehr wenig erforscht. Der klassischen Arbeit von Wood, der im Jahre 1912 die Resonanzstrahlung der bekannten Quecksilberlinie entdeckte, folgten sehr wertvolle Arbeiten, die meist mit den Namen Dunoyer, Strutt und Wood verknüpft sind. Durch diese, meist qualitativen Beobachtungen, wurde die Erscheinung der Reemission der absorbierten Strahlung (Resonanz nach Wood) eingehend an den *D*-Linien des Na und der Linie 2537 Å des Hg untersucht und ihre allgemeinen Züge festgestellt[1]). In letzter Zeit haben Wood, Ladenburg und andere Forscher auch den Einfluß des magnetischen und elektrischen Feldes auf diese Leuchterscheinung studiert. Eine Reihe von Fragen, meist von prinzipieller Bedeutung, ist aber nur angedeutet geblieben, wohl infolge der experimentellen Schwierigkeiten, die man hier zu bekämpfen hat.

Dieser Sachverhalt gab schon längst die Veranlassung zu einer systematischen und einheitlichen Untersuchung; über einen Teil der Resultate wird hier, in diesem ersten Aufsatz, berichtet.

---

[1]) Siehe die vortreffliche zusammenfassende Darstellung von P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie. Berlin, Springer, 1923.

1. Optische Anregung von Atomen.

§ 1. Als eine der Aufgaben wurde die Erweiterung der Beobachtungen auf andere Spektrallinien und Elemente gestellt; dieses wurde als notwendige Vorbedingung für weitere mehr prinzipielle Untersuchungen angesehen. Die Versuche, die in dieser Richtung ausgeführt wurden, gestalteten sich zu einem geschlossenen Ganzen aus, das man als optische Anregung der Atome bezeichnen und der Methode des Elektronenstoßes zur Seite stellen kann.

Die eigentliche Atomfluoreszenz, d. h. die Emission der Strahlung anderer Frequenzen, als die erregende, scheint nur in einem Falle rein beobachtet zu sein[1]), nämlich durch Strutt: bei Erregung des Na-Dampfes mit der Linie 3303 ($1s - 3p_{1,2}$) erscheinen in Emission, neben der Linie 3303 selbst, auch die D-Linien ($1s - 2p_{1,2}$); nicht beobachtet, aber notwendigerweise zu vermuten, sind einige ultrarote Linien (vgl. auch § 6). In meiner Untersuchung wurde die Atomfluoreszenz in größerem Umfange beobachtet.

Als optische Methode der Erforschung der Atomperipherie wurde bis jetzt nur die Beobachtung von Absorptionsspektren der einatomigen Dämpfe bezeichnet, die wir, neben Wood und McLennan, besonders Grotrian verdanken[2]). Prinzipiell ist die Methode der Absorption eine notwendige Ergänzung der Fluoreszenzmethode; die Absorptionsbeobachtungen stoßen aber auf die ernste Schwierigkeit, daß man auf kontinuierlichem Grunde sehr feine Absorptionslinien aufzusuchen hat[3]). Um der Linie eine beobachtbare Breite zu erteilen, muß die Dampfdichte gesteigert werden, was nicht bei allen Elementen möglich ist; das hat auch den Nachteil, daß sich breite Molekülbanden ausbilden, die sich oft den Linien überlagern. Außerdem kann unter solchen Umständen von einem ungestörten Atomsystem nicht die Rede sein, da die absorbierte Lichtenergie durch Zusammenstöße ganz, ohne Reemission, in Wärmebewegung verwandelt wird.

Die hier dargelegte Methode hat den Vorteil, daß man die Linien in Emission beobachtet und daß die dazu notwendige Dampfdichte außerordentlich gering ist.

---

[1]) Die sehr bemerkenswerte, durch Füchtbauer beobachtete Fluoreszenz (Phys. ZS. **21**, 635, 1920) ist eine Erregung von schon angeregten Atomen, die bei großer Lichtdichte der primär erregenden Strahlung zu erwarten ist; dieses Thema fällt aus dem Rahmen dieser ersten Abhandlung heraus, in welcher nur von der Erregung normaler Atome die Rede ist.

[2]) ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922; **18**, 169, 1923; **22**, 245, 1924; **25**, 342, 1924.

[3]) Vgl. E. Madelung und R. Goetze, Phys. ZS. **24**, 257, 1923; W. Schütz, ebenda **24**, 459, 1923.

Die Elektronenstoßmethode der Einwirkung auf das Atom hat gegenüber der optischen den prinzipiellen Vorzug, daß die Eigenschaften des Elektronenstrahles mehr bekannt sind, als die des Lichtstrahles: man bezweifelt z. B. nicht die diskrete Natur des Elektronenfeldes; über das Feld der Lichtstrahlung ist dagegen zurzeit schwer etwas Bestimmtes zu behaupten. Der experimentelle Vorzug, der dazu kommt, besteht darin, daß man beim Elektronenstrahl imstande ist, die Geschwindigkeit in großem Umfang kontinuierlich zu ändern, während beim Lichtstrahl dasselbe für den entsprechenden Parameter (Frequenz) aus experimentellen Gründen nicht möglich ist: im äußeren Ultraviolett besitzen wir ja zurzeit kein kontinuierliches Spektrum von genügender Intensität.

Die optische Methode hat aber gegenüber der elektronischen den grundsätzlichen Vorzug der selektiveren Einwirkung auf die Atomperipherie: das Atom reagiert nur auf eine bestimmte Frequenz des Lichtstrahles, während es beim Elektronenstoß nur eine untere Grenze der Geschwindigkeit präzisiert. Dazu kommt noch der Umstand, daß bei den üblichen Elektronenstoßanordnungen der erregende Elektronenstrahl nicht streng „monochromatisch" ist, sondern eine gewisse Geschwindigkeitsverteilung besitzt, die im besten Falle durch die thermische Geschwindigkeitsverteilung im Innern der glühenden Kathode bedingt ist. Dieses hat zur Folge, daß dicht aneinanderliegende Energieniveaus im Atom nicht getrennt angeregt werden können. Das Auflösungsvermögen der Elektronenstoßmethode ist in üblicher Ausführung ganz gering[1]). Es muß auch betont werden, daß die optische Methode an Intensität des erregenden Strahles weit die übliche Elektronenstoßanordnung übertrifft.

Infolge dieser Umstände ist es einleuchtend, daß die optische Methode ein weit feineres Verfahren zur Erforschung der Atom- und Molekülperipherie zu sein verspricht. Es ist für die Erklärung unentwirrter

---

[1]) Optisch gesprochen ist die Halbwertsbreite der erregenden „Spektrallinie" beim Elektronenstrahl, bedingt durch die thermische Verteilung, von der Größenordnung 1000 Å (1 Volt), während eine optische Spektrallinie eine Breite von etwa 0,1 Å (10^{-4} Volt) und noch weniger haben kann. Wenn man überlegt, daß die Abstände benachbarter Niveaus, abgesehen von den ersten tiefsten, selten 1 Volt übersteigen und daß der Einfluß der Volumladung und anderer Umstände in Rechnung zu ziehen ist, so begreift man, warum es solange nicht gelingen wollte, nach dem Elektronenstoßverfahren einzelne Linien getrennt zu erregen. Vgl. dazu G. Hertz, ZS. f. Phys. **22**, 18, 1924; J. A. Elridge, Phys. Rev. **23**, 685, 1924. Das gilt um so mehr für die Anregung von Molekülen, in welchen die Zustandsniveaus dicht zusammengedrängt sind und eine feinere Analyse auf elektronischem Wege zurzeit aussichtslos ist. Der grundsätzliche Fortschritt wurde ja hier mit der optischen Methode erzielt (Wood, J_2).

Spektren von sehr großer Bedeutung, daß man bei optischer Erregung sehr einfache Spektren bekommen und ihre Ausbildung verfolgen kann. Wir haben so die Möglichkeit, das Serienschema experimentell aufzubauen, was dem üblichen kombinatorischen Verfahren eine große Hilfe leisten kann.

J. Franck und seine Mitarbeiter haben in letzter Zeit Versuche über die von ihnen entdeckte sehr bemerkenswerte Erscheinung der sensibilisierten Fluoreszenz angestellt, in welchen sie sich ähnliche Aufgaben stellten[1]). In dieser Erscheinung sind die Verhältnisse noch komplizierter und undurchsichtiger, als beim Elektronenstoßverfahren, dem diese Methode infolge der Anwendung einer einzigen anregenden Linie 2537 noch unterliegt; die Methode ist also äquivalent einer Erregung der Atome mit Elektronen von nur 4,9 Volt Geschwindigkeit.

Meine Resultate stimmen im allgemeinen mit denen überein, die durch andere Forscher nach dem Absorptionsverfahren, der Elektronenstoßmethode und der Methode der sensibilisierten Fluoreszenz gewonnen wurden.

Ich habe vorläufig die Metalle Hg, Cd (2. Gr.), Tl (3. Gr.), P (4. Gr.), Bi (5. Gr.) untersucht; sie wurden als Vertreter der Elemente der entsprechenden Gruppen gewählt, da sie bei verhältnismäßig niedriger Temperatur genügend hohe Dampfdichte besitzen.

§ 2. Lichtquelle. Der wichtigste Teil der experimentellen Anordnung in Versuchen dieser Art ist die Quelle des erregenden Lichtes. Die Absorptionslinie von einatomigen Dämpfen sind bekanntlich sehr fein, und liegen meist im Ultraviolett. Da wir in diesem Gebiet kein kontinuierliches Spektrum von genügender Intensität haben[2]), so ist man gezwungen, mit Emissionslinien desselben Elementes zu erregen, die mit den Absorptionslinien zusammenfallen. Als Lichtquelle muß also eine elektrische Entladung im Dampfe des betreffenden Elementes dienen[3]), die möglichst schmale, intensive, durchaus von Umkehrung freie Linien liefern muß. Diese Forderungen schließen sich zum Teil aus, da eine Erhöhung der Intensität durch Steigerung des Stromes meist eine Verbreiterung und Umkehrung der Linie zur Folge hat. Es kommt nur die

---

[1]) G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **17**, 202, 1923; H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **21**, 316, 1924.

[2]) Möglicherweise könnte das Licht von explodierenden Drähten dazu von Nutzen sein. Der Al-Funke in Wasser ist eine zu schwache Lichtquelle.

[3]) Die Flammenspektren kommen wegen ihrer geringen Intensität kaum in Betracht, obwohl diese Lichtquelle mit Erfolg von Wood und Dunoyer bei Na gebraucht wurde.

elektrische Entladung in möglichst verdünntem Dampfe im Vakuum in Betracht, da Bogen und Funke in Luft umgekehrte, ganz unbrauchbare Linien liefert. Als solche Lichtquellen können die Bogen- und Glimmentladungen benutzt werden, die bei entsprechenden Vorsichtsmaßregeln (Kühlen, schwache Belastung, Ablenkung durch Magnetfeld) mehr oder minder von Umkehrung freie Linien geben.

Als erste Aufgabe wurde in dieser Arbeit die Ausarbeitung einer geeigneten, möglichst intensiven Lichtquelle angesehen; über die Versuche, die in dieser Richtung ausgeführt wurden, mag hier kurz berichtet werden. Eine ideale Lichtquelle würde man bekommen, wenn man ein begrenztes Volumen verdünnten Dampfes (besser einen Atomstrahl) durch reinen Elektronenstoß zur intensiven Emission erwünschter Linien anregen könnte. Das ist bei heutigen Mitteln aussichtslos: der Elektronenstrom und die Intensität der Ausstrahlung sind zu gering, um praktisch brauchbar zu werden[1]). Eine realisierbare sehr gute Lichtquelle bekommt man in Gestalt einer Bogenentladung mit glühender Kathode (low voltage arc). Ich habe einige Versuche mit solchen Entladungsröhren gemacht; sie wurden meist aus Quarzglas, die Kathode wie üblich aus Wolframdraht oder kalziniertem Platinblech hergestellt und mit einer äußeren Stromquelle geheizt; als Anode diente ein Wolfram- oder Molybdänstab. Um die nötige Dampfdichte zu erhalten wird das Rohr mit dem eingeführten Metall erhitzt; man konnte auch das Metall selbst als Anode gebrauchen und seine Erhitzung der Entladungswärme überlassen; der Strom darf dabei nicht zu hoch getrieben oder es muß eine Kühlvorrichtung angesetzt werden, um den Dampfdruck gering zu halten. Zur möglichsten Erhöhung der Lichtstärke wendete ich Spannungen von 110 und 500 Volt an und konzentrierte die Entladung mittels eines longitudinalen Magnetfeldes oder durch Anbringung einer kapillaren Verengung. Lichtquellen dieser Art waren sehr umständlich im Gebrauch: die Kathode brannte durch und zerstäubte sehr schnell, auch wenn man bei Einsetzung des Bogens den Heizstrom ausschaltete und die weitere Heizung der Kathode der Entladungswärme überließ. Brauchbarer haben sich Röhren erwiesen, bei welchen die Kathode (aus Platinblech oder Wolframdrahtspirale) ohne jeden Heizstrom durch die Entladung selbst zum Glühen gebracht wurde[2]). Diese Röhren erfordern große Spannungen und es ist schwierig, in ihnen das Einsetzen der Entladung hervorzurufen. Im übrigen sind sie zur Erregung gut geeignet.

[1]) Vgl. dazu Schröter, ZS. f. Phys. **15**, 322, 1923.

[2]) Vgl. Konen und Jungjohann, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 145, 1910.

Neben diesen bogenähnlichen Entladungen habe ich auch einige Versuche mit Glimmentladung angestellt, bei welchen die Röhren mit einem 10 kW-Transformator von 16000 Volt betrieben wurden. Das untersuchte Metall wurde meist durch die Entladung erhitzt.

Diese Versuche wurden mit Hg und Cd ausgeführt.

Alle diese Arten von Lichtquellen haben ihre genau präzisierbaren Vorzüge und Nachteile; der überwiegende Nachteil ist aber der, daß sie während des Betriebes zu viel Fürsorge und Beachtung erfordern, was die Beobachtungen sehr umständlich macht. Demzufolge entschied ich mich bei qualitativen Versuchen orientierender Art für den Gebrauch eines Vakuumbogens einfachster Gestalt, der in Fig. 1 abgebildet ist. Die Kathode bildet das untersuchte Metall, die Anode ein Molybdänzylinder, das Gefäß ist aus Quarzglas gemacht. Ein Mantel aus Kupfer mit Wasserkühlung und einer Öffnung zum Austritt des Lichtes umgibt eng das Quarzrohr. Die ernste Schwierigkeit, die man bei einem Metallbogen solcher Gestalt zu bekämpfen hat, ist das Zerspringen des Quarzgefäßes infolge der Wärmeausdehnung und Volumänderung bei Erstarrung des Metalls[1]). Dieser Mangel wird teilweise behoben durch eine nach Möglichkeit starke Abkühlung der Kathode. Dann wird die Entladung und folglich auch das Schmelzen und die Wärmeentwicklung in einem hell leuchtenden Punkte der Kathode lokalisiert. Der dichte Dampfstrahl, der aus diesem siedenden Punkte herausprallt, würde ohne Vorhandensein einer Kühlung eine fortschreitende Steigerung des Dampfdruckes bewirken, wie es beim gewöhnlichen Bogen der Fall ist[2]). Der Umstand aber, daß viel mehr Dampf vorhanden ist, als es für die Unterhaltung des Bogens notwendig ist, ist eine der hauptsächlichen Ursachen der Umkehrung in Frage stehender Linien. Bei Abkühlung der Kathode wird dieser Dampfüberschuß auf die Kathode oder auf den nächsten Teil der Wandung teilweise zurückkondensiert; die Verdampfung der Kathode

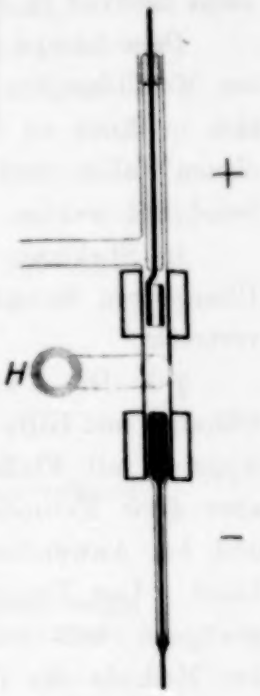


Fig. 1.

[1]) Vgl. J. Stark und R. Küch, Phys. ZS. **6**, 438, 1905; F. Bates, Scient. Papers Bur. of Stand. **16**, 45, 1920, Nr. 371.

[2]) Vgl. die Untersuchungen über den Hg-Bogen von A. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **11**, 74, 1922.

wird damit praktisch behoben. Durch Anbringen eines kleinen Hufeisen-Elektromagnets *H* wird eine Ablenkung und ein Anschmiegen der Entladung an die Quarzwand erzielt. Dieses hat eine Erhöhung der Stromdichte zur Folge mit gleichzeitiger Verringerung der Dicke der leuchtenden Schicht; die Lichtintensität wird dadurch erhöht, die Umkehrung vermindert. Um den Dampfdruck möglichst gering zu halten, wird der Bogen nur so stark belastet, als es für die Unterhaltung der Entladung notwendig ist. Ein Cd-Bogen brennt schon bei 2,5 bis 3 A, für Tl sind etwa 4, für Pb 7 und für Bi 5 A notwendig. Die Spannung an den Polen ist etwa 30 Volt, die Netzspannung 110 Volt. Das Einsetzen der Entladung wird durch Induktionsstoß bewirkt. Das Bogengefäß steht dauernd in Verbindung mit der Vakuumpumpe.

Diese Lampe hat eine begrenzte Lebensdauer: infolge der Einwirkung des Metalldampfes werden die Quarzwände trübe und außerdem bilden sich in ihnen an der Stelle, wo die Kathode endet, feine Risse aus. In diesen Fällen muß die Lampe ausmontiert und mit dem Knallgasgebläse bearbeitet werden.

Im Spektrum dieser Lampe treten die Linien hervor, die den ersten Übergängen im Atom entsprechen, die höheren Übergänge sind schwach vertreten.

§ 3. Die Aussonderung der erregenden Spektrallinien kann gewöhnlich mit Hilfe eines Prismen-Monochromators geschehen. Ein solcher Apparat mit Flußspatoptik wurde hier in einigen Fällen angewendet; aber diese Methode der prismatischen Dispersion ist sehr lichtschwach und bei Anwendung eines einzigen Prismas nicht frei von zerstreutem Licht. Der Umstand, daß die erregenden Linien meist im Spektrum genügend weit voneinander entfernt sind, ermöglicht die Anwendung der Methode der Lichtfilter, die in diesem Falle an Einfachheit und Brauchbarkeit allen anderen Methoden weit überlegen ist: man hat nur vor der Lichtquelle einen geeigneten Schirm aufzustellen, der für ein Spektralgebiet durchsichtig ist, in welches nur eine der erregenden Linien fällt. Als Lichtfilter dienten Glas- und Quarzglasplatten verschiedener Dicke, Glimmerfolien, im allgemeinen aber dünne Gelatinefolien mit entsprechenden organischen Farbstoffen gefärbt. Diese Methode des Absorptionsmonochromators konnte im weiten Spektralgebiet von Ultrarot bis etwa 2300 Å mit Erfolg angewendet werden; von da ab beginnen ziemlich alle Stoffe zu absorbieren. Um kürzerwellige erregende Linien von allen anderen zu trennen, benutzte ich die Methode der fokalen Isolierung. Die Anwendung dieser Methode wird hier besonders

begünstigt durch den Umstand, daß die Bogenlampe nur einige sehr intensive Linien gibt, die meist nicht zu nahe liegen. Der Fokalmonochromator wurde in folgender Ausführung angewendet (Fig. 2): Das Licht von der Lampe *L*, in welcher die Öffnung bis etwa 1 mm Durchmesser abgeblendet ist, fällt auf ein System, das aus einer plankonvex-sphärischen und einer plankonvex-zylindrischen Linse besteht[1]), zwischen denen ein Schirm mit zwei breiten Schlitzen parallel der Achse der Zylinderlinse eingeschoben ist. Die Brennpunktslinien von Strahlungen

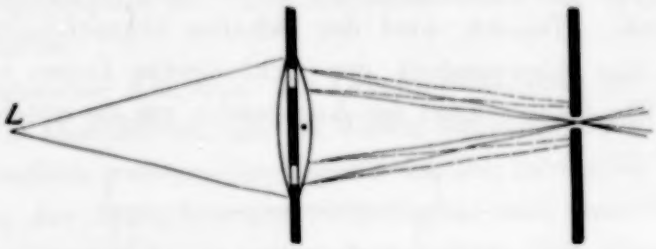


Fig. 2.

1: Strahlung des Cd-Bogens mit dem Fokalmonochromator analysiert.

2: Dasselbe mit eingeschalteter Gelatinefolie.

3: Die Gelatinefolie mit Phenosafranin gefärbt.

4: Wie in 3, bei größerer Konzentration der Farbe (Lichtfilter für λ 3261).

Fig. 3.

verschiedener Wellenlängen sind räumlich genügend getrennt, um durch Anbringen eines zweiten Schirmes mit einem Spalt die erwünschte Spektrallinie durchzulassen. Um die Justierung der Anordnung und den Gang der Strahlen okular verfolgen zu können, wendete ich in diesem und allen ähnlichen Fällen fluoreszierende Materialien (Uranglas, Willemit, Anthracen) an. Das Spektrum, das man bekommt, wenn man an Stelle des zweiten Schirmes eine photographische Platte anbringt, ist in Fig. 3

[1]) Die Achse der Zylinderlinse ist auf der Figur durch einen Punkt angedeutet.

abgebildet; daraus ersieht man auch die Leistungsfähigkeit einiger Lichtfilter.

§ 4. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 4 abgebildet. Das Licht der Lampe *L* wird mittels einer Quarzlinse durch den Dampfbehälter geschickt. Dieser besteht aus einem Quarzglasrohr von 2,5 cm Durchmesser und etwa 8 cm Länge mit angeschmolzenem Planfenster an einem Ende und einem Ansatzrohr, in welchem sich das Metall befindet. Dieses letztere wird durch sorgfältige Destillation im Vakuum eingeführt, nachdem der Behälter bei dauernder Erhitzung auf Rotglut ganz ausgepumpt wurde. Danach wird der Behälter abgeschmolzen. Reinheit des Metalls und Abwesenheit von okkludierten Gasen ist von großer Bedeutung. Ein Ofen erhitzt das Ansatzrohr, um die nötige Dampfdichte

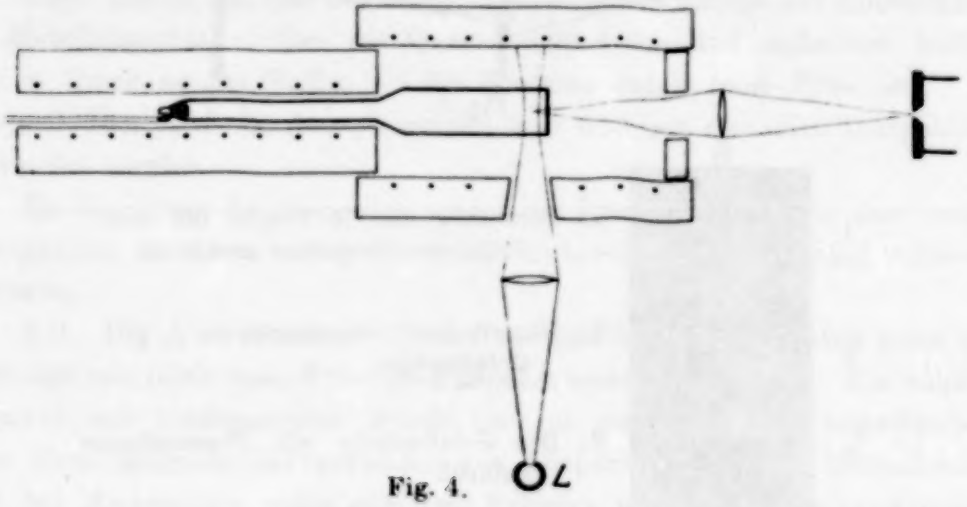


Fig. 4.

des Metalls zu erhalten; die Temperatur, gemessen mit einem Cu-Konstantan-Thermoelement an der Stelle, wo der Bodenkörper sich befindet, gibt Aufschluß über den Sättigungsdruck. Die übrigen Teile des Behälters werden durch einen zweiten Ofen auf einer 50 bis 100° höheren Temperatur gehalten, um die störende Kondensation des Dampfes auf die Wandung zu vermeiden.

Durch diese Anordnung können Druck und Temperatur des Dampfes getrennt verändert werden.

Das erregende Strahlbündel durchsetzt den Behälter möglichst nahe am Fenster, um die Absorption der erregten Strahlung zu erniedrigen. Das erregte Licht wird auf dunklem Grunde, ohne jede Beimischung der erregenden Strahlung beobachtet; das ist bei solchen Versuchen ein sehr wichtiger Umstand. Ich habe auch Versuche ausgeführt, in welchen Erregung und Beobachtung von der Seite des Planfensters vorgenommen

wurden, aber die Zerstreuung des erregenden Lichtes macht sich dabei sehr bemerkbar.

Die Leuchterscheinung wird mittels einer Kamera mit Quarzlinse photographiert, die in einfachsten Fällen, mit entsprechenden Lichtfiltern versehen, als Ersatz des Spektrographen dienen kann. Für die Aufnahme des Spektrums wurde das Leuchten auf den Spalt eines lichtstarken Quarzspektrographen projiziert. In Fällen, wo besonders kurzwellige Linien zu erwarten waren, wendete ich einen kleinen, sehr lichtstarken Flußspatspektrographen an. Die Aufnahmezeiten der Spektren betrugen 1 bis 15 Minuten.

Das allgemeine Aussehen der Leuchterscheinung ist in Fig. 13 abgebildet. Der Dampfdruck, der zu diesen Beobachtungen notwendig ist, ist außerordentlich gering. In Fig. 12 ist die Intensität des Leuchtens als Funktion des Dampfdruckes aufgetragen; wie man sieht, liegt die größte Intensität der beobachteten Ausstrahlung bei einem Dampfdruck von nur $5 \cdot 10^{-4}$ mm, dem eine Erhitzung des Cd auf 210° C entspricht. Das Tl wurde auf 340°, Pb und Bi auf etwa 440° C erhitzt; der Behälterofen mußte bei den letztgenannten Metallen auf 500° erhitzt werden.

Die Anwendung des Quarzglases für die Wandung des Bogens und Behälters bricht die beobachteten Spektren meist bei 2200 Å ab. Als eine der nächsten Aufgaben ist die Erweiterung der Beobachtungen auf kürzere Wellenlängen in Aussicht genommen.

§ 5. Quecksilber. Viel Mühe wurde von mir aufgewendet, um im Hg-Dampf von Zimmertemperatur die Emission der Linie 1850 ($1S - 2P$) hervorzurufen, aber ohne Erfolg.

Diese Linie ist in jeder Hinsicht eine „normale“, da sie keine komplizierte Feinstruktur und einen normalen Zeemaneffekt aufweist und deshalb zu prinzipiellen Versuchen sehr geeignet ist; die Resultate, die an dieser Linie gewonnen würden, wären eindeutiger und sicherer zu interpretieren, als es bei den *D*-Linien und der 2537-Linie der Fall ist.

Ich habe eine Reihe verschiedenartiger Lichtquellen versucht, ohne daß die Reemission dieser Linie sicher festgestellt werden konnte. Die Versuche wurden in Luft ausgeführt; der Hg-Bogen und der Dampfbehälter wurden mit Planfenstern aus Flußspat versehen; die Linsen waren auch aus Flußspat hergestellt. Für Aufnahmen habe ich Spektrographen mit Flußspatoptik angewendet[1]) und Schumannplatten benutzt.

[1]) Ein großes von 1 : 5 Öffnung, 25 cm Brennweite und ein ganz kleines von 1 : 3 Öffnung, 5 cm Brennweite.

Es wurden auch Versuche bei niedrigerem Dampfdruck des Hg als 10^{-3} mm angestellt.

Der Grund dieses negativen Resultats liegt vermutlich in dem Umstand, daß im Absorptionsspektrum des O_2 eine feine Bande vorhanden zu sein scheint, die die Mitte der Linie 1850 bedeckt, wie auch darin, daß die Luft im Zimmer nicht vollständig vom Hg-Dampf befreit werden konnte; außerdem ist die Durchlässigkeit der Luft für so kurze Wellenlängen ganz gering [1]).

Die Linie 2537 ($1S - 2p_2$) erscheint auf allen Spektrogrammen allein. Ich hoffe diese Versuche von neuem in ganz anderer Ausführung wiederholen zu können.

Cadmium. Bei diesem Element sind die Verhältnisse günstiger als beim Hg, da die beiden entsprechenden Linien, nämlich 3261 ($1S - 2p_2$) und 2289 ($1S - 2P$), zu längeren Wellenlängen verschoben sind. Die Erwartungen haben sich erfüllt: von einer Temperatur des Cd von etwa 150° C ($p = 1 \cdot 10^{-5}$ mm) an, ist eine Emission dieser Linien zu beobachten. In Fig. 5 ist das obere Spektrum das der erregenden Lampe, das untere das des erregten Leuchtens bei voller Erregung, d. h. mit unzerlegtem Licht; unten ist ein Schema der Atomübergänge, die dabei stattfinden, beigefügt [2]).

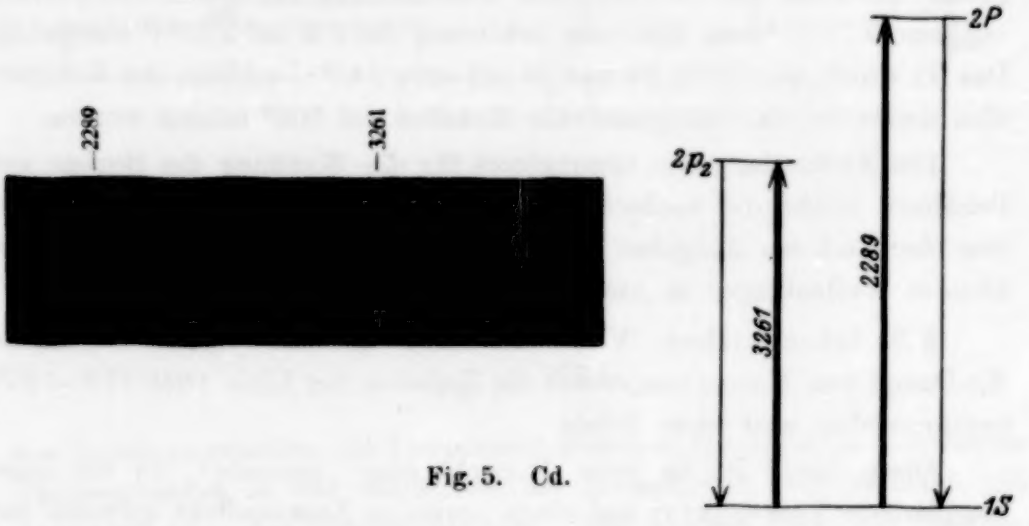


Fig. 5. Cd.

[1]) In Beachtung dieser Umstände wurde der gesamte Luftweg der Strahlen von der Lichtquelle bis zur photographischen Platte auf 15 cm verkürzt.

[2]) Die Übergänge, die der Erregung, d. h. der Absorption entsprechen, sind der Deutlichkeit halber durch fette Pfeile hervorgehoben.

Bei Erregung des Dampfes mit der Linie 2289 ($1S - 2P$) allein gibt es keinen Übergang von $2P$ auf $2p_2$, da eine Emission der Linie 3261 ($1S - 2p_2$) nicht beobachtet wird (vgl. auch § 6).

Die schwache Intensität der Linie 2289 im Vergleich mit der der Linie 3261 — obwohl ein umgekehrtes Verhältnis zu erwarten ist —, dürfte durch die schwache Durchlässigkeit des angewendeten Quarzglases bedingt sein; dazu kommt der Umstand, daß in dieser Bogenentladung die Linie 2289 bedeutend schwächer als die Linie 3261 vertreten ist[1]). Das wahre Intensitätsverhältnis wird durch Messungen der Absorptions-

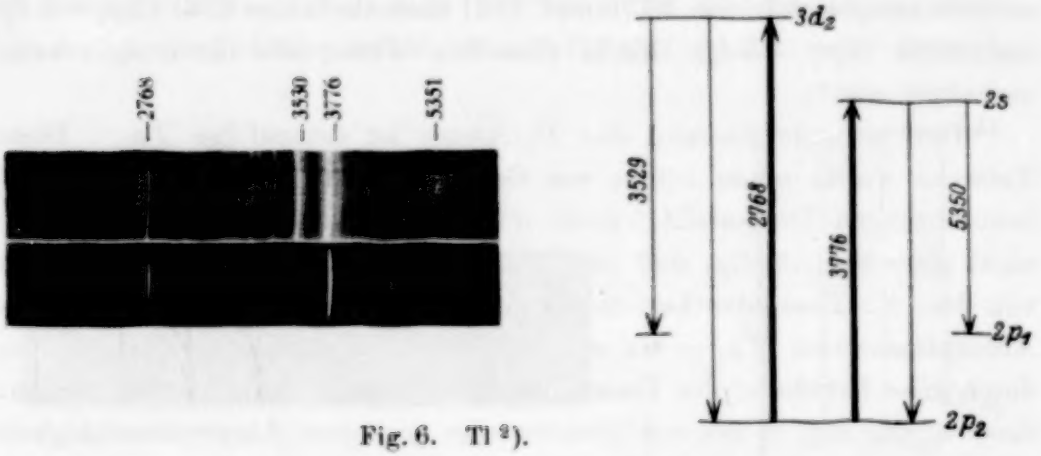


Fig. 6. Tl [2]).

koeffizienten aufgedeckt (siehe 2. Teil). Der Umstand, daß van der Lingen[3]) vergeblich die Emission dieser Linien anzuregen versucht hat, findet seine Erklärung in der Unbrauchbarkeit des Funkens als Lichtquelle[4]).

Thallium. Bei Bestrahlung des Tl-Dampfes mit unzerlegtem Licht des Tl-Bogens, erhielt ich schon bei etwa 200° C ein deutliches grünes Leuchten, das den Weg des erregenden Lichtbündels sichtbar machte; im Spektroskop erscheint dabei nur die grüne Tl-Linie 5351 ($2p_1 - 2s$). Es hat sich aber demnächst ergeben, daß dieses Leuchten völlig abbricht,

---

[1]) Für die beigegebene Aufnahme wurde außerdem eine gewöhnliche photographische Platte benutzt, auf der die Absorption der Gelatine für λ 2289 sich schon fühlbar macht (vgl. Fig. 3, 2).

[2]) Auf dem Schema ist statt 3529 und 5350, 3530 bzw. 5351 zu lesen.

[3]) ZS. f. Phys. **6** 403, 1921.

[4]) Nachdem meine Versuche beendet waren, erschien ein kurzer Bericht über die Versuche von A. D. Power (Phys. Rev. **23**, 293. 1924), in denen es ihm gelungen ist, diese Cd-Linien in frisch gebildetem Dampf mit einem Cd-Funken zu erregen. Diese Erscheinung fällt augenscheinlich mit den in § 6 behandelten zusammen.

sowie man in den erregenden Strahlengang ein Filter einführt, das die Linie 3776 ($2p_2 - 2s$) absorbiert, die grüne aber frei durchläßt. Dagegen blieb das Leuchten unverändert bei einem Filter, das die Linie 3776 durchläßt, aber alle anderen in Frage kommenden Linien, einschließlich der grünen, absorbiert. Als Lichtfilter wurden Gelatinefolien angewendet, im ersten Falle durch Naphtholgrün, im zweiten durch Fuchsin geeigneter Konzentrationen gefärbt. So wurde festgestellt, daß die Emission der grünen Tl-Linie 5351 eine Folge der Absorption der Linie 3776 ist, wie in Fig. 6 im unteren Schema angegeben.

Das vollständige Spektrum des Leuchtens bei voller Erregung enthielt außer den Linien 3776 und 5351 auch die Linien 2768 ($2p_2 - 3d_2$) und 3530 ($2p_1 - 3d_2$), die in derselben Weise, wie die erstgenannte, verknüpft sind [1]).

Der normale Zustand des Tl-Atoms ist demzufolge $2p_2$. Diese Tatsache wurde schon früher von Grotrian durch schöne Absorptionsbeobachtungen festgestellt; diese letzteren sind aber in der Beziehung nicht ganz vollständig, daß der Einfluß der Temperaturerhöhung nicht von dem der Dampfdruckerhöhung getrennt wurde. Das Erscheinen der Absorptionsserien $2p_1 - ms, md$ bei höheren Temperaturen konnte, als durch eine Erhöhung der Dampfdichte hervorgebracht, gedeutet werden: diese Serien $2p_1 - ms, md$ könnten eine geringere Absorptionsfähigkeit (Absorptionskoeffizient) als die Serien $2p_2 - ms, md$ besitzen und deshalb einen höheren Dampfdruck zu ihrer Beobachtung erfordern. Es könnte auch der Zustand $2p_1$ als ein normaler angesehen werden.

Wie lange das Tl-Atom im Zustand $2p_1$ verharren kann, werden die nächstens anzustellenden Versuche lehren.

Der Dampf wurde bei den mitgeteilten Beobachtungen nur bis auf 450 bis 500° C erhitzt.

Andere erregende Tl-Linien, die höheren Gliedern der Absorptionsserien entsprechen, sind in der Lichtquelle zu schwach vertreten, um eine merkliche Erregung hervorzubringen. Es sind Versuche mit einer günstigeren Lichtquelle in Aussicht genommen.

Blei. Mit diesem Metall gehen wir zur 4. Gruppe der Elemente über, in welcher die Serienzusammenhänge erst vor kurzem aufgefunden wurden [2]). Die Versuchsbedingungen waren hier weniger günstig als

[1]) Die Linie 5351 ist wegen der zu schwachen Empfindlichkeit der photographischen Platte im Grün nicht in der Spektralaufnahme des Leuchtens enthalten.

[2]) V. Thorsen, Naturwiss. **11**, 78, 1923; Grotrian, ZS. f. Phys. **18**, 169, 1923; V. Thorsen, Naturwiss. **12**, 705, 1924.

bei anderen Elementen, da der Bogen schon nach kurzem Betrieb infolge des Beschlages an den Wänden unbrauchbar wurde. Die Resultate sind in Fig. 7 enthalten.

Durch Einschieben in den erregenden Strahlengang einer Glasplatte, die die Linie 2833 völlig absorbiert, verschwindet jegliches Leuchten, obgleich für die Linien 3640 und 4058 diese Platte vollkommen durchsichtig ist; auf diese Weise bekommen wir das beigefügte Schema. Den Niveaus sind die Bezeichnungen von Thorsen-Grotrian beigegeben; nach diesen Forschern gibt es auch einen $2p_1$-Zustand, zu dem der Übergang $2s - 2p_1$ (λ 7229) führt. Bei meiner Anordnung konnte ich die Emission dieser Linie nicht feststellen, da bei der angewendeten Temperatur der Behälter selbst bis auf Rotglut erhitzt war. Dagegen

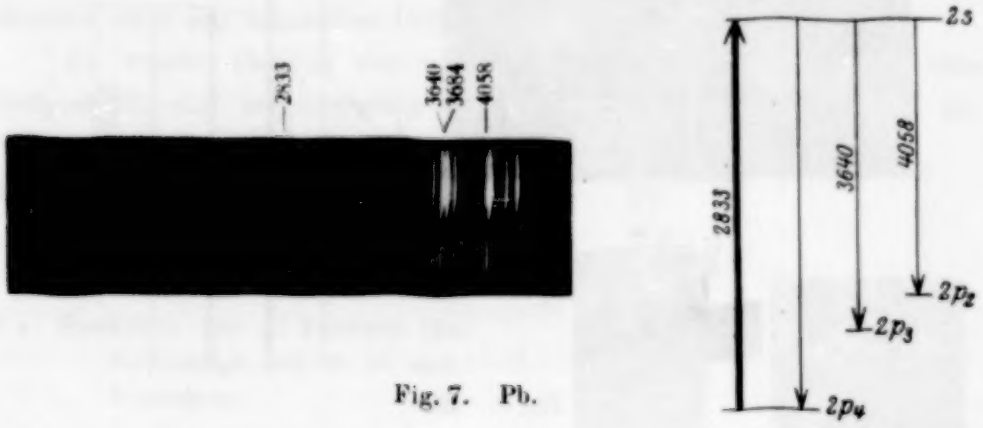


Fig. 7. Pb.

fand ich kein Anzeichen für die Linie 3684, die Grotrian in Absorption gefunden und durch die Bezeichnung ($2p_5 - 2s$) gedeutet hat, wobei $2p_5$ zwischen $2p_3$ und $2p_2$ zu liegen käme. Auf Grund meiner Versuche kann die Linie 3684 nicht dem Übergang vom Niveau $2s$ entsprechen: möglicherweise kann sie Molekülen zugeschrieben werden[1]).

Die schwache Intensität der Linie 2833 im Leuchten, gegenüber den von ihr erregten Linien 3640 und 4058, hat ihren Grund in dem Nebenumstand, daß bei diesen Versuchen das erregende Strahlenbündel vom Planfenster weiter entfernt werden mußte, so daß das erregte Licht eine ziemlich große Dampfdicke zu durchdringen hatte; von allen angegebenen Linien wird aber nur die Linie 2833 vom Dampf absorbiert.

---

[1]) Der Umstand, daß sie bei sensibilisierter Fluoreszenz stark vertreten ist, scheint eine Stütze dieser Auffassung zu sein; darauf wird bei anderer Gelegenheit näher eingegangen.

Wismut. Die Resultate für dieses Metall der 5. Gruppe sind in der Fig. 8 zusammengestellt. Die kleine Aufnahme wurde mit dem kleinen Flußspatspektrographen gewonnen. Es ist sehr auffallend, daß die Linie 4723 nur sehr schwach auftritt, während die Linie 3068 überexponiert ist. Diese Linien hängen aber in der angedeuteten Weise zusammen, da beim Ausschalten der Linie 3068 durch eine Glasplatte auch die Linie 4723 verschwindet. Es ist auch eine schwache Emission der Linie 2277 vorhanden, die leider in der Reproduktion nicht erhalten wurde. Auf dem Original sind auch schwache zweifelhafte Linien

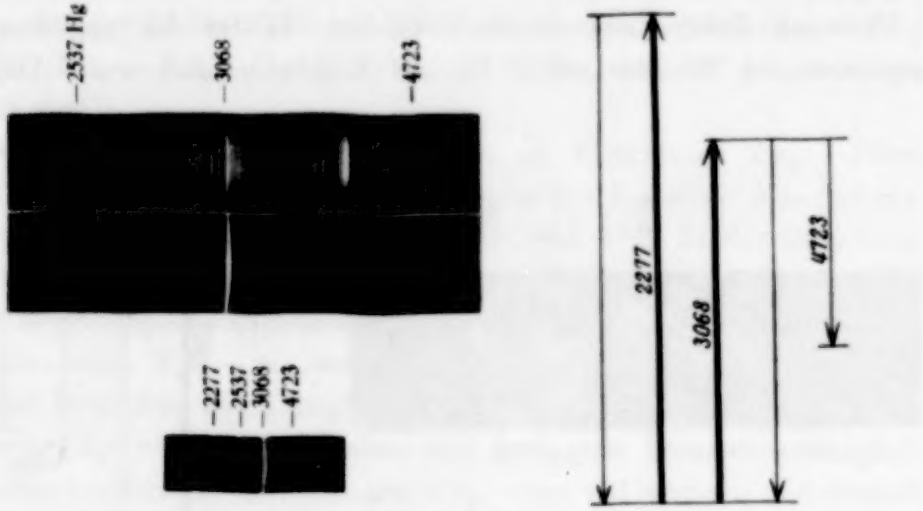


Fig. 8. Bi.

bemerkbar, die den Übergängen zwischen einigen der gezeichneten Niveaus entsprechen mögen. Dies muß durch weitere Versuche geklärt werden.

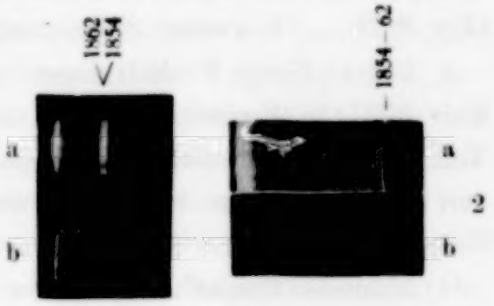
Das angewendete Bi (von Kahlbaum) enthielt eine genügende Menge von Hg, um die Linie 2537 zum Vorschein zu bringen.

Die Begrenzung der Beobachtungen nach der Seite der kürzeren Wellenlängen macht sich hier besonders fühlbar; dieser Mangel muß bei weiterer Ausarbeitung der Methode beseitigt werden.

§ 6. Anregung von destillierenden Dämpfen. Bei den beschriebenen Versuchen wurde jegliche Destillation des Metalls während der Beobachtung vermieden. Vom Beispiel des Hg wissen wir aber, daß bei fortgehender Destillation des Metalls in einem bestimmten Temperaturintervall eigentümliche Leuchterscheinungen beobachtet werden, die in keinem deutlichen Zusammenhang mit dem Atomschema von Hg stehen. Sie werden Molekülen (vermutlich zweiatomigen) des Metalls zugeschrieben, aber über die Entstehungsweise dieses komplizierten Spektrums, wie auch

über die Existenzmöglichkeit solcher Molekülgebilde im einatomigen Dampfe ist bisher keine Klarheit gewonnen[1]) Die sehr bemerkenswerte Eigentümlichkeit dieses Spektrums ist, daß Absorptionsbanden vorhanden sind, die den Absorptionslinien des Atoms sehr nahe liegen: die Linie 2537 ist von einer feinen Bande 2540 begleitet, eine Bande umgibt symmetrisch die Linie 1850. Es wurde von einigen Forschern die Annahme gemacht, daß die Atomübergänge im zweiatomigen Molekül in ihren Hauptzügen erhalten bleiben, nur ist durch das Mitspiel der Kernschwingung und der Rotation die Atomlinie in bekannter Weise zu einer Bande auseinandergezogen. Nach dieser Ansicht würde die Bande 2540 dem Übergang $1\,S - 2\,p_2$, d. h. der Linie 2537 im Atom entsprechen. Es ist nicht leicht zu verstehen, warum die Atomübergänge durch Molekülbildung nur wenig beeinflußt werden[2]), doch scheint eine solche Erklärung der Banden auch aus folgenden Gründen stichhaltig zu sein.

Es wurde nämlich von van der Lingen und Wood die Tatsache festgestellt, daß bei Erregung des Hg-Dampfes mit einer Linie, die in



1 a: Spektrum des Al-Funkens.
b: Absorption des destillierten grünleuchtenden Hg-Dampfes.
2 a: Spektrum des Al-Funkens (das langwellige Gebiet ist nicht fokussiert).
b: Emission des destill. Hg-Dampfes.

Fig. 9.

die 2540-Absorptionsbande fällt, eine Reemission der erregenden Linie beobachtet wird[3]). Der Dampfdruck bei diesen Versuchen war zu groß und folglich die Störungen durch Zusammenstöße zu bedeutend, um die Reemission des erregenden Lichtes den Atomsystemen zuzuschreiben. Der Umstand, daß eine Reemission vorhanden ist, spricht dafür, daß der erregte Zustand weniger von den Zusammenstößen beeinflußt wird, als es beim Atom der Fall ist. Möglicherweise kann das durch die Bindungskräfte des Moleküls erklärt werden.

Ich habe eine solche Reemission im Falle der Erregung in der 1850-Absorptionsbande des Hg zu entdecken versucht. Diese wenig

[1]) Siehe P. Pringsheim, l. c. S. 58 bis 65 und 80 bis 82.

[2]) In diesem Zusammenhang ist der Aufsatz von Wolfke, Phys. ZS. **17**, 71, 198, 1916, von Interesse.

[3]) Astrophys. Journ. **54**, 159, 1921.

erforschte Bande muß die Absorptionslinie 1849,6 symmetrisch umgeben, wie es für die analoge Cd-Bande 2289 der Fall ist. Der Versuch gestaltete sich ganz einfach. Ein evakuierter dünnwandiger Quarzkolben, mit etwas Hg gefüllt, wurde erhitzt. Bei fortgehender Destillation des Hg und nicht zu hoher Temperatur, wird durch einen mächtigen Al-Funken ein helles grünes Leuchten im Dampfe angeregt[1]).

Zunächst wurde das Absorptionsspektrum dieses leuchtenden Dampfes untersucht. Das Licht des Funkens wurde mit einer Flußspatlinse auf den Dampf konzentriert und, von einer zweiten Linse aufgenommen, zum Spalt eines Flußspatspektrographen geführt. Es zeigte sich, daß bei Vorhandensein des grünen Leuchtens die Al-Linie 1854,7 ganz durch den Dampf verschluckt wird. Es ist auch eine schwächere allgemeine Absorption in dieser Gegend zu beobachten (Fig. 9, 1): Zur Aufnahme der etwaigen Emission der Linie 1854 wurde der Spalt des kleinen Flußspatspektrographen unmittelbar an den Kolben gerückt. So wurde festgestellt, daß neben den schon bekannten Linien und Banden eine sehr kräftige Emission einer Linie (Bande) bei 1854 vorhanden ist (Fig. 9, 2). Es wurden Schumannplatten benutzt.

Unter diesen Verhältnissen erscheint bekanntlich auch die Atomlinie 2537 in Emission. Das kann darin seine Ursache haben, daß ein Teil der Moleküle nach Absorption der Linie 1854 in Atome zersplittert, von denen das eine angeregt sein kann. Wie die anderen Banden zu deuten sind, ist zurzeit ganz unklar[2]).

Ähnliche Erscheinungen habe ich gelegentlich am Cd-Dampf beobachtet. Die Versuchsanordnung war im allgemeinen die der Fig. 4, mit dem Unterschied, daß die Erregung und Beobachtung von der Seite des Planfensters ausgeführt wurden. Eine Stelle des Dampfbehälters konnte gekühlt werden, um eine Destillation des Metalls hervorzurufen. Als Lichtquelle diente der Cd-Bogen. Wird dieser letztere nicht gekühlt und die magnetische Ablenkung nicht angewendet, um eine Umkehrung der erregenden Linien hervorzubringen, so erscheinen die Linien 3261 und 2289 im Leuchten bei stationärem Dampf ganz schwach. Sowie aber

[1]) Zum Betrieb des Funkens wurde ein 10 kW-Transformator von 16000 Volt mit einer großen Kapazität in Parallelschaltung angewendet. Die Erwärmung der Al-Elektroden war dabei so bedeutend, daß man Kühlvorrichtungen gebrauchen mußte.

[2]) Es ist wenig wahrscheinlich, daß die breiten Banden 4850 und 3300 mit den Atomlinien 4359 und 3132 zusammenhängen, wie es P. Pringsheim in seinem Buche (l. c.) vermutet, da diese Banden auch bei Erregung in der 2540-Bande (= 2537) emittiert werden.

durch lokale Kühlung des Dampfgefäßes Destillation eintritt, macht sich eine kräftige Emission bei diesen Linien bemerkbar[1]). Dabei kann offenbar von der Erregung von Atomlinien nicht die Rede sein: Es wird in der Umgebung der Atomlinien angeregt, d. h. in etwaigen Molekül-Absorptionsbanden, die sich den Atomlinien anschließen.

Bei einem weiteren Versuche wurde der Dampf mit der Linie 2289 allein angeregt; man bekommt dann ohne Destillation in Emission nur diese Linie selbst; bei Destillation schwach, aber deutlich auch die Linie 3261.

Diese Versuche wurden mit dem kleinen Flußspatspektrographen mit breitem Spalte ausgeführt; ich konnte deshalb die in Frage kommenden Linien und Banden nicht voneinander trennen; Aufnahmen mit größerer Auflösung sind in Aussicht genommen.

Der Dampfdruck war bei diesen Versuchen bedeutend niedriger als im Falle des Hg und von derselben Größenordnung, wie bei Atomanregung (§ 5). Eine Erklärung des letzten Resultats durch Energieübertragung beim Zusammenstoß ist deshalb ausgeschlossen. Diese scheinbare Verletzung des Auswahlprinzips, die hier und im Falle des Hg stattfindet, nämlich der Übergang von $2\,P$ auf $2\,p_2$, muß durch das Mitspiel der Moleküle erklärt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Emission der D-Linien bei Erregung des Na-Dampfes mit der Linie 3303 (§ 1) in derselben Weise gedeutet werden kann, wenn eine Destillation während des Versuches vorhanden war. Wir haben somit ein Beispiel dafür, wie durch Anwesenheit eines Nebenumstandes (Destillation) die Erscheinung der Atomanregung während des Versuches unmerklich in die der Molekülanregung übergeführt werden kann. Ich hoffe über diese letztere demnächst ausführlich zu berichten.

2. Methode der Intensitätsmessungen.

Die Messungen der Intensität der ausgesandten Strahlung und ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Umständen wurden bisher nur in sehr wenigen Fällen ausgeführt. Indessen ist die Erscheinung des optisch angeregten Leuchtens besonders geeignet zu quantitativen Versuchen aller Art, da die Verhältnisse hier außerordentlich einfach, übersichtlich und dabei genau reproduzierbar sind. Durch die quantitative Erforschung dieser Erscheinung können 1. die Konstanten der Atomprozesse der

[1]) Diese Beobachtung scheint mit der von A. D. Power (l. c.) zusammenzufallen.

Absorption und Emission ermittelt und 2. Fragen prinzipieller Natur beantwortet werden.

In diesem Teil wird eine Methode der Intensitätsmessungen angegeben, die verschiedenartig ausgenutzt werden kann. Hier wird der einfachste Fall der monochromatischen Erregung (Resonanz) behandelt: Lichtquelle und Dampf strahlen eine und dieselbe Linie aus.

Im Sichtbaren ist die photometrische Methode vollkommen ausgearbeitet und ermöglicht einwandfreie Messungen von genügender Genauigkeit. Im Ultraviolett dagegen haben wir außer der photoelektrischen Methode, die nicht in allen Fällen angewendet werden kann, nur die photographische Methode, die zurzeit im Ultraviolett erst in Entwicklung begriffen ist.

Jedes genaue Verfahren der photographischen Photometrierung muß bekanntlich auf der Regel beruhen, daß gleiche Intensitäten ceteris paribus

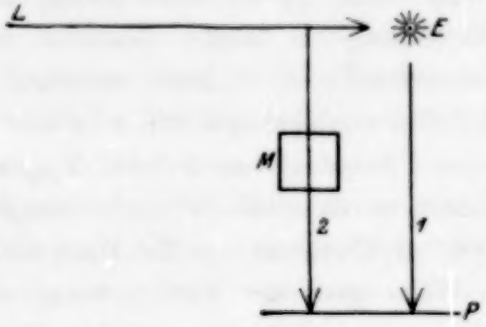


Fig. 10.

gleiche Schwärzungen hervorrufen. In dieser Hinsicht ist das Verfahren, das vielfach in dem hier behandelten Gebiet der optischen Anregung angewendet wurde, nicht einwandfrei, da die Annahme gemacht wird, daß gleiche Produkte Intensität $\times$ Zeit gleiche Schwärzungen hervorrufen. Dies hat bekanntlich nur eine beschränkte Gültigkeit, nämlich im Gebiet der normalen Schwärzung und muß im allgemeinen durch das Schwarzschildsche Gesetz ersetzt werden [1]).

Auf das optisch angeregte Leuchten angewendet, kann die photographische Methode folgendermaßen ausgeführt werden (Fig. 10). Das Licht der monochromatischen Lichtquelle L erregt in E ein Leuchten von derselben Wellenlänge; dies wird mit möglichst lichtstarken

[1]) Es ist wahrscheinlich, daß dadurch die großen Abweichungen erklärt werden können, die Wood für die Absorptionsfähigkeit des Hg-Dampfes für die Linie 2537 gefunden hat (Phil. Mag. **28**, 696, 1912); diese Abweichungen für den Wert des Absorptionskoeffizienten betragen etwa 15 Proz.

optischen Hilfsmitteln auf der photographischen Platte *P* abgebildet. Von dem erregenden Lichtbündel wird ein Strahlenbündel 2 abgezweigt, das, nachdem es eine Vorrichtung *M* durchsetzt hat, die zur meßbaren Schwächung des Lichtes dient, auf eine naheliegende Stelle der Platte fällt. Die beiden Aufnahmen 1 und 2 müssen gleichzeitig und bei gleicher Expositionszeit gemacht werden. Eine Reihe von Doppelaufnahmen wird bei stufenweiser Änderung der Intensität des Strahles 2 ausgeführt. Mit einem Densitometer wird die Aufnahme aufgesucht, in welcher die Schwärzungen der beiden Bilder 1 und 2 gleich sind. Es ist nicht nötig, eine genaue Gleichheit der Schwärzungen anzustreben; eine Interpolation zwischen nahe liegenden Schwärzungen genügt.

Auf diese Weise kann man die Intensität des Leuchtens in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Umständen meßbar verfolgen. Man bekommt dafür natürlich nur relative Werte.

Durch die Abzweigung des Vergleichsbündels 2 von der erregenden Lichtquelle selbst, werden die Messungen von den etwaigen Intensitätsschwankungen in der Lichtquelle nicht beeinflußt.

Als Schwächungseinrichtungen *M* kommen in diesem Falle das Polarisationsverfahren, die Ausblendung im parallelen Strahlengang und der Absorptionskeil in Betracht. Alle diese Methoden haben ihre genau präzisierbaren Vorzüge und Nachteile. Das Polarisationsverfahren ist das genaueste, aber im Ultraviolett zu umständlich; der absorbierende Keil erfordert eine spezielle Eichung im Ultraviolett und es ist nicht leicht, einen in diesem Gebiet für alle Wellenlängen gleichmäßig absorbierenden Stoff anzugeben; das einfachste, aber nicht einwandfreie Verfahren der Ausblendung wurde von mir in einigen Fällen angewendet.

Im allgemeinen wendete ich mich einem neuen Verfahren zu, das im Sichtbaren geprüft und mit Erfolg benutzt wurde [1]) (siehe den oberen Teil der Fig. 11). Die Lichtquelle *L*, deren Licht man zu schwächen hat, beleuchtet gleichmäßig eine dicke, beiderseits mattierte Quarzplatte *P*, der unmittelbar eine große vorzügliche Irisblende von Zeiss *D* anliegt. Die Beleuchtung einer kleinen Fläche *S* in genügendem Abstand von der Platte *P* ist dem Flächeninhalt der freien Öffnung der beleuchtenden Mattscheibe proportional; dieser Flächeninhalt kann in einem großen Bereiche kontinuierlich geändert werden.

Die Messungen mit der in Fig. 10 abgebildeten Anordnung sind sehr zeitraubend. Es ist bei der photographischen Photometrie sehr

---

[1]) S. O. Maisel, Verhandl. Optisch. Instit. Leningrad **3**, Nr. 16.

wünschenswert, eine ganze Reihe von Intensitätsmarken zugleich auf die photographische Platte zu bekommen. Deshalb habe ich versucht, einen zerstreuenden Keil anzuwenden: einen Streifen, der seiner Länge nach das Licht mit bekannter Intensitätsabstufung zerstreut. Es ist ganz gleichgültig, wie dieser Streifen beschaffen ist, es muß nur das Gesetz der Abstufung der Intensität für eine Reihe ultravioletter Wellenlängen besonders bestimmt werden. Ich habe einen Streifen photographischen Mattpapiers angewendet, der durch verschieden lange Expositionszeiten stufenweise geschwärzt wurde[1]). Mit Hilfe dieses Streifens gestaltet sich die Intensitätsmessung ganz einfach. Man hat nur den

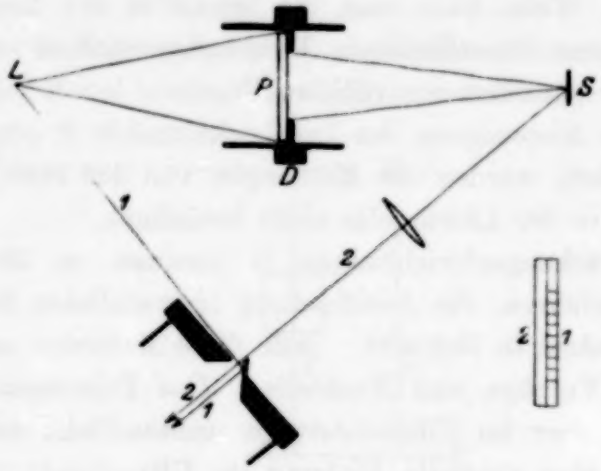


Fig. 11.

Streifen an einem Orte, wo die Beleuchtung gleichmäßig ist, in den Gang der erregenden monochromatischen Strahlung einzustellen, und zugleich mit der Leuchterscheinung zu photographieren.

Das Verfahren der Eichung dieses Streifens für verschiedene Wellenlängen ist schematisch in Fig. 11 abgebildet. Der Streifen (seine Ausmessungen konnten ganz gering gewählt werden) wird schräg am Spalt eines Quarzspektrographen befestigt. Ein intensiver Hg-Bogen *L* beleuchtet gleichzeitig den Rand des Streifens und die oben beschriebene Irisblende (Vorrichtung *D*). Die Fläche *S*, deren Beleuchtung in meßbarer Weise geändert werden kann, wird durch eine Linse auf den Spalt abgebildet. So bekommt man im Spektrum jede Linie in zwei Hälften gespalten, wie in der Figur rechts unten angegeben ist. Die Intensität

[1]) Der stufenweise Abfall ist in mancher Hinsicht vorteilhafter, als ein kontinuierlicher.

der Hälfte 1 der Linie ist abgestuft, die der Hälfte 2 kann durch Verstellung der Irisblende kontinuierlich verändert werden.

Bei einer Reihe von Aufnahmen wird die Irisblende in kleinen Stufen verstellt; man sucht die Aufnahmen, bei denen die Schwärzung der Hälfte 2 der Schwärzung einer der Stufen der Hälfte 1 gleich ist, was sich durch Verschwinden der Grenze zwischen ihnen bemerkbar macht [1]).

Die Bequemlichkeit dieser Methode liegt in der Möglichkeit, die Eichung für eine Reihe von Wellenlängen auf einmal auszuführen; der Spektrograph mit dem Streifen am Spalt kann nachher als Spektrophotometer benutzt werden.

Dieser Streifen aus photographischem Papier bewährt sich gut bis 2500 Å; von dieser Wellenlänge ab verschwindet die Abstufung der zerstreuten Intensität.

Nach den dargelegten Prinzipien können verschiedenartige Intensitätsmessungen vorgenommen werden. Sie wurden vorläufig nur für Cd-Dampf in folgenden Fällen ausgeführt:

1. Es wurde die Abhängigkeit der Lichtstärke des Leuchtens von der Dampfdichte an den beiden Linien 3261 und 2289 gemessen. Die

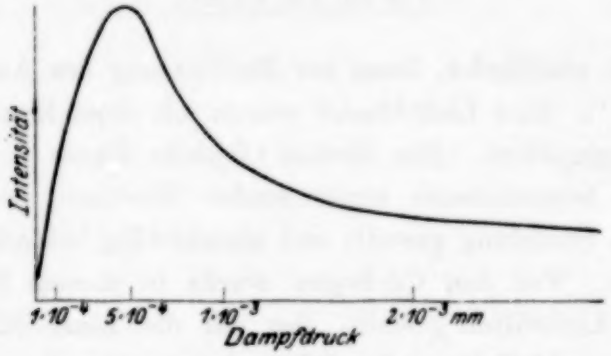


Fig. 12. Cd, λ 3261.

Versuchsanordnung war dem Schema in Fig. 10 nachgebildet, mit dem Unterschiede, daß die Lichtstrahlen 1 und 2 einen Spektrographen zu durchsetzen hatten, bevor sie auf die Platte gelangten. Das Licht des erregten Leuchtens war auf die obere Hälfte des Spaltes dieses Spektrographen projiziert, während die untere Hälfte mittels eines zerstreuenden Schirmes beleuchtet wurde, der sein Licht von der Irisblende-Vorrichtung

[1]) Um eine möglichst scharfe Grenze zu bekommen, wurde der Rand des Streifens schräg mit einem Rasiermesser abgeschnitten.

bekam. Der Cd-Bogen beleuchtete gleichzeitig diese letztere und den Dampf. Die übrige Anordnung war der in der Fig. 4 gleich. Die Kurve in Fig. 12 zeigt den Verlauf der Intensität für die Linie 3261. Eine ähnliche Kurve gibt λ 2289, mit dem Unterschied, daß die Tangente des Winkels des linearen Teiles größer ist und der Abfall früher stattfindet, was dem größeren Absorptionskoeffizienten von λ 2289 zuzuschreiben ist. Diese Kurven können vorläufig theoretisch nicht verwertet werden, da die Intensität einer dünnen Schicht im Innern des Dampfes gemessen wurde; es muß dafür die Absorption des umgebenden Dampfes berücksichtigt werden.

2. Es wurden Messungen der Absorptionskoeffizienten der Linien 3261 und 2289 ausgeführt. Das Licht von einer kleinen Öffnung im Cd-Bogen wurde mittels einer abgeblendeten Quarzlinse als ein feiner Strahl von quadratischem Querschnitt durch den Dampf geschickt. Der exponentielle Intensitätsabfall der Emission, der längs diesem parallelen

Fig. 13. Cd, λ 3261.

Strahlenbündel stattfindet, kann zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten dienen [1]). Dies Lichtbündel wurde mit einer Kamera mit Quarzobjektiv photographiert. Ein zweites Objektiv diente zur gleichzeitigen Aufnahme des beschriebenen zerstreuenden Streifens, der in den Gang der erregenden Strahlung gestellt und gleichmäßig beleuchtet wurde, auf dieselbe Platte. Vor den Cd-Bogen wurde in diesem Falle ein monochromatisches Lichtfilter gestellt, das nur die Linie 3261 aussondert. Der Schwärzungsabfall längs des Bildes des erregten Leuchtens (Fig. 13) konnte mit der Schwärzungsskale des Streifens verglichen und damit der Intensitätsabfall ermittelt werden.

Anders wurde bei der Erregung von λ 2289 verfahren, da der zerstreuende Streifen aus photographischem Papier hier unbrauchbar wird; statt seiner war ein ganz kleiner, mit MgO bedeckter Schirm angebracht, der, wie früher, mit dem zweiten Objektiv photographiert wurde. Man machte eine Reihe von Aufnahmen, bei denen die Öffnung dieses Objektives stufenweise abgeblendet war; dabei wurde nur die zentrale Zone

[1]) Vgl. R. Wood, Phil. Mag. **23**, 689, 1912.

des Objektives ausgenutzt, um die Intensität des Bildes dem Flächeninhalt der freien Öffnung einwandfrei proportional setzen zu dürfen. In jeder Aufnahme sucht man, entlang dem Bilde des erregten Leuchtens, die Stelle auf, bei welcher die Schwärzung des Bildes dem des Schirmchens gleich ist.

Die Messungen wurden mit einem einfachen Densitometer ausgeführt, von dem an anderer Stelle berichtet werden wird.

Die Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, geben das vorläufige Resultat, daß eine Schichtdicke von 5 mm Cd-Dampf bei 5.10^{-4} mm Druck die Intensität der auffallenden Strahlung von λ 3261 auf die Hälfte, dieselbe Schichtdicke die Intensität von λ 2289 bis auf ein Drittel vermindert.

Zum Schluß möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Prof. D. Roschdestvensky, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität.

Zur Theorie des Widerstandsthermometers.

Von **J. Friese** und **E. Waetzmann** in Breslau.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 22. November 1924.)

Wegen seiner Trägheit macht ein Widerstandsthermometer die adiabatischen Temperaturschwankungen in einer Luftwelle nicht vollkommen mit. Es wird das Verhältnis der Temperaturamplitude des aus einem zylinderförmigen Drahte bestehenden Widerstandsthermometers zur Temperaturamplitude der umgebenden Luft berechnet.

§ 1. Fragestellung. In dieser Zeitschrift **29**, 110 ff., 1924, Nr. 2 haben wir über „Relative Temperaturmessungen in stehenden Schallwellen" mit Hilfe des Widerstandsthermometers (W. Th.) berichtet. Da wir uns das Ziel gesetzt hatten, auch Absolutmessungen schneller Temperaturschwankungen kleiner Amplitude in Luft auszuführen, mußte das Verhältnis der Temperaturamplitude (T. A.) des W. Th. zur T. A. der umgebenden Luft berechnet werden. Wir haben diese Berechnung bereits vor $1^1/_2$ Jahren ausgeführt[1]), bisher aber mit der Veröffentlichung gezögert, weil wir unsere experimentellen Ergebnisse noch weiter ausbauen wollten. Wir möchten die Rechnung jetzt mitteilen, weil soeben über den gleichen Gegenstand eine Arbeit von A. v. Hippel[2]) erschienen ist, die zu ganz anderen Resultaten kommt, als wir sie erhalten haben[3]).

Bereits Neuscheler[4]) und Heindlhofer[5]) haben das gleiche Problem behandelt. Neuscheler legt dabei — wie auch v. Hippel und wir — zylinderförmige Drähte zugrunde, setzt aber als Grenzbedingung das Newtonsche Abkühlungsgesetz ein. Heindlhofer nimmt andere Grenz(Übergangs-)bedingungen an, behandelt aber nicht den zylindrischen Draht, sondern ein ebenes Metallblatt. Da wir aus verschiedenen Gründen unsere Experimente mit linearen und nicht mit flächenhaften W. Th. ausführen wollten, und da uns andererseits die Frage eines etwaigen Temperatursprunges zwischen Metall und Luft

[1]) Vorgetragen in der Sitzung der Naturw. Sektion der Schl. Ges. f. vaterländische Kultur vom 23. Juli 1924.

[2]) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **75**, 521, 1924.

[3]) Das beruht, wie wir glauben, auf einem prinzipiellen Fehler bei v. Hippel in der Integration der Differentialgleichungen des Problems. Hierüber erscheint eine kurze Mitteilung in den Annalen der Physik.

[4]) K. Neuscheler, Diss. Tübingen 1910.

[5]) K Heindlhofer, Ann. d. Phys. **37**, 247, 1912; **45**, 259, 1914.

bei Atmosphärendruck noch nicht genügend geklärt schien, blieb die Aufgabe, den Fall des zylinderförmigen Drahtes (Neuscheler) mit den Heindlhoferschen Übergangsbedingungen zu berechnen. Wir möchten dabei bemerken, daß wir eine Durchrechnung des Problems mit noch allgemeineren Grenzbedingungen zurückgestellt haben, weil diese Berechnung sehr umständlich wird, und weil uns Abschätzungen zu zeigen schienen, daß die Annäherung der theoretischen Resultate an die experimentellen Ergebnisse mit anderen Grenbedingungen geringer wird. Über das Experimentelle hoffen wir demnächst berichten zu können.

§ 2. Berechnung. a) Allgemeine Formel. Es wird angenommen, daß das W. Th. aus einem unendlich langen Metallzylinder von kreisförmigem Querschnitt besteht, und daß die Wärmebewegung im Metallzylinder und in dem umgebenden Gase nur in radialer Richtung erfolgt [1]). Die Wärmebewegung wird durch die Differentialgleichung

$$c\varepsilon\frac{\partial u}{\partial t} = Q + \lambda \Delta u \tag{1}$$

bestimmt, wo u die Temperatur, c die spezifische Wärme, ε die Dichte, λ die Wärmeleitfähigkeit und Q die in der Volumeneinheit pro Zeiteinheit erzeugte Wärmemenge bedeuten. Die beiden Medien, das Metall des W. Th. und das umgebende Gas, mögen durch die Indizes 1 und 2 unterschieden werden. Dann lautet (1) für das Metall

$$c_1\varepsilon_1\frac{\partial u_1}{\partial t} = \lambda_1 \Delta u_1, \tag{2}$$

da $Q_1 = 0$ ist [2]).

Im Gase ist $Q_2 \neq 0$, da infolge der periodischen Druckschwankungen eine Volumenänderungsarbeit geleistet wird. Die in der Zeiteinheit pro Volumeneinheit erzeugte Wärmemenge ist

$$Q_2 = -\varepsilon_2 p\frac{dv}{dt}. \tag{3}$$

[1]) In Wirklichkeit ist das W. Th. ein nur wenige Zentimeter langer, dünner Draht, der zum Zwecke der Stromzuführung an dickere Metallstücke angelötet ist. Infolge ihrer großen Masse besitzen diese Stromzuführungen eine derartige Trägheit, daß sie die Temperaturschwankungen nicht mitmachen. Es besteht also in dem Drahte von den Enden nach der Mitte zu ein Temperaturgefälle, das durch die oben gemachte vereinfachende Voraussetzung einer nur in radialer Richtung stattfindenden Wärmeströmung unberücksichtigt bleibt.

[2]) Es wird also hierbei die durch die Belastung des W. Th. erzeugte Joulesche Wärme vernachlässigt. Unter der Annahme, daß die Joulesche Wärme nur die mittlere Temperatur des W. Th. und der Umgebung erhöht, ohne an der T. A. des Gases etwas zu ändern, dürfte für die Berechnung der T. A. des W. Th. diese Vernachlässigung erlaubt sein.

wo p den Druck und v das spezifische Volumen des Gases bedeuten. Aus der Zustandsgleichung für ideale Gase

$$pv = \frac{R}{m} u$$

folgt

$$p \frac{dv}{dt} = \frac{R}{m} \left(- \frac{u}{p} \frac{dp}{dt} + \frac{du}{dt} \right). \tag{4}$$

Der Druck in dem Gase sei eine harmonische Funktion der Zeit

$$p = p_0 + P e^{i\nu t}, \tag{5}$$

mithin

$$\frac{dp}{dt} = i\nu P e^{i\nu t}. \tag{6}$$

Unter Berücksichtigung von (4) und (6) schreibt sich (3)

$$Q_2 = - \varepsilon_2 \frac{R}{m} \left(- \frac{u}{p} i\nu P e^{i\nu t} + \frac{\partial u}{\partial t} \right). \tag{7}$$

Die Amplitude der Temperaturschwankungen in der schwingenden Gasmasse vor Einbringen des W. Th. ist

$$U = \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} u_0 \frac{P}{p_0}. \tag{8}$$

Hierdurch wird (7), wenn wegen der Kleinheit der Schwankungen von u und p

$$u = u_0; \quad p = p_0$$

gesetzt wird und berücksichtigt wird, daß

$$\frac{R}{m} = c_p - c_v$$

ist,

$$Q_2 = - \varepsilon_2 \left[(c_p - c_v) \frac{\partial u}{\partial t} - i\nu c_p U e^{i\nu t} \right]. \tag{9}$$

Setzt man (9) in (1) ein, nachdem in dem Gliede $c \varepsilon \frac{\partial u}{\partial t}$ für c die spezifische Wärme c_v gesetzt worden ist, so ergibt sich als Differentialgleichung für die Wärmebewegung im Gase

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = \frac{\lambda_2}{\varepsilon_2 c_p} \Delta u_2 + i\nu U e^{i\nu t}. \tag{10}$$

Hierin ist, da es sich um stehende Schallwellen handelt, U eine Funktion des Ortes, deren räumliche Veränderlichkeit bei der Integration von (10) zu berücksichtigen wäre. Nun erstreckt sich aber der Wärmeaustausch zwischen Gas und Metall auf einen zylinderförmigen Bereich um das

W. Th., dessen Radius klein gegen die Wellenlänge der Schallschwingung ist, so daß für dieses Gebiet U als konstant und gleich der T. A. am Orte des W. Th. gesetzt werden kann. Die in größeren Entfernungen vom W. Th. liegenden Volumenelemente des Gases, in denen sich U merklich von der T. A. am Orte des W. Th. unterscheidet, liefern keinen wesentlichen Beitrag zum Wärmeaustausch. Es ist daher zur Vereinfachung der Rechnung zulässig, bei der Integration von (10) U als räumlich konstant, gleich der T. A. am Orte des W. Th. anzusetzen.

Durch die Substitution

$$u_2 = u_2' + U e^{i\nu t} \tag{11}$$

wird (10)

$$\frac{\partial u_2'}{\partial t} = \frac{\lambda_2}{\varepsilon_2 c_p} \Delta u_2'. \tag{12}$$

Die Wärmebewegung in jedem der beiden Medien wird also bestimmt durch eine Differentialgleichung von der Form

$$k_n^2 \Delta u_n = \frac{\partial u_n}{\partial t} \quad (n = 1, 2). \tag{13}$$

$$k_n^2 = \frac{\lambda_n}{\varepsilon_n c_n}.$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung wird angesetzt

$$u = \Theta e^{i\nu t}, \tag{14}$$

wo Θ eine Ortsfunktion sein soll. Zur Bestimmung von Θ ergibt sich aus (13) und (14) die Differentialgleichung

$$k^2 \Delta \Theta = i\nu \Theta. \tag{15}$$

Durch Einführung von Zylinderkoordinaten r, φ, z und unter der Voraussetzung, daß die Wärmebewegung nur in radialer Richtung stattfindet, wird (15)

$$k^2 \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Theta}{\partial r} \right) = i\nu \Theta \tag{16}$$

oder

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \Theta}{\partial \varrho} - i\Theta = 0, \tag{17}$$

wo

$$\varrho = \frac{\sqrt{\nu}}{k} r \tag{18}$$

gesetzt ist. Die Lösung von (17) ist

$$\Theta_n = A_n J_0\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_n} r \sqrt{-i} \right) + B_n N_0\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_n} r \sqrt{-i} \right) \quad (n = 1, 2). \tag{19}$$

J_0 und N_0 sind hier Besselsche Funktionen erster und zweiter Art der Ordnung Null[1]), A_n und B_n Integrationskonstanten. Mithin wird der Temperaturverlauf in den beiden Medien dargestellt durch

$$u_1 = \left\{A_1 J_0\left(\sqrt{\frac{\nu}{k_1}}\, r\sqrt{-i}\right) + B_1 N_0\left(\sqrt{\frac{\nu}{k_1}}\, r\sqrt{-i}\right)\right\} e^{i\nu t} + u_0, \tag{20}$$

$$u_2 = \left\{A_2 J_0\left(\sqrt{\frac{\nu}{k_2}}\, r\sqrt{-i}\right) + B_2 N_0\left(\sqrt{\frac{\nu}{k_2}}\, r\sqrt{-i}\right) + U\right\} e^{i\nu t} + u_0. \tag{21}$$

Zur Bestimmung von A und B dienen die Grenzbedingungen:

Für die Grenzfläche Metall-Gas ($r = R$)

$$u_1 = u_2, \tag{22}$$

$$\lambda_1 \frac{\partial u_1}{\partial r} = \lambda_2 \frac{\partial u_2}{\partial r}. \tag{23}$$

Ferner muß sein

$$\text{für } r = 0: \quad u_1 \text{ endlich}; \tag{24}$$

$$\text{für } r = \infty: \quad u_2 = u_0 + U e^{i\nu t}. \tag{25}$$

Aus (24) folgt:

$$B_1 = 0,$$

aus (25)

$$B_2 = i A_2 \text{ für } \sqrt{-i} = -\frac{1-i}{\sqrt{2}},$$

$$B_2 = -i A_2 \text{ für } \sqrt{-i} = \frac{1-i}{\sqrt{2}},$$

mithin

$$u_2 = \left\{A_2 H_0^{(1)}\left(\sqrt{\frac{\nu}{k_2}}\, r\sqrt{-i}\right) + U\right\} e^{i\nu t} + u_0 \text{ für } \sqrt{-i} = -\frac{1-i}{\sqrt{2}}$$

oder

$$u_2 = \left\{A_2 H_0^{(2)}\left(\sqrt{\frac{\nu}{k_2}}\, r\sqrt{-i}\right) + U\right\} e^{i\nu t} + u_0 \text{ für } \sqrt{-i} = +\frac{1-i}{\sqrt{2}},$$

$H_0^{(1)}\left(\sqrt{\frac{\nu}{k_2}}\, r\left[-\frac{1-i}{\sqrt{2}}\right]\right)$ und $H_0^{(2)}\left(\sqrt{\frac{\nu}{k_2}}\, r\left[\frac{1-i}{\sqrt{2}}\right]\right)$

unterscheiden sich nur im Vorzeichen. Es wird weiterhin nur

$$H_0^{(2)}\left(\sqrt{\frac{\nu}{k_2}}\, r\sqrt{-i}\right) \quad \text{mit} \quad \sqrt{-i} = +\frac{1-i}{\sqrt{2}}$$

benutzt. Also ist

$$u_1 = A_1 J_0\left(\sqrt{\frac{\nu}{k_1}}\, r\sqrt{-i}\right) e^{i\nu t} + u_0,$$

$$u_2 = \left[A_2 H_0^{(2)}\left(\sqrt{\frac{\nu}{k_2}}\, r\sqrt{-i}\right) + U\right] e^{i\nu t} + u_0.$$

[1]) Vgl. Jahnke-Emde, Funktionentafeln S. 90 ff.

Zur Bestimmung von A_1 und A_2 dienen (22) und (23), aus denen sich ergibt

$$A_1 J_0\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_1} R\sqrt{-i}\right) = A_2 H_0^{(2)}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2} R\sqrt{-i}\right) + U. \tag{26}$$

$$A_1 \frac{\lambda_1}{k_1} J_0'\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_1} R\sqrt{-i}\right) = A_2 \frac{\lambda_2}{k_2} H_0^{(2)\prime}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2} R\sqrt{-i}\right), \tag{27}$$

wo mit dem Strich Ableitungen von J_0 bzw. $H_0^{(2)}$ nach $\frac{\sqrt{\nu}}{2k_1} r$ bzw. $\frac{\sqrt{\nu}}{2k_2} r$ angedeutet sind

Die die Größe der T. A. im W. Th. bestimmende Konstante A_1 ergibt sich hiernach:

$$A_1 = \frac{U \frac{\lambda_2}{k_2} H_0^{(2)\prime}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2} R\sqrt{-i}\right)}{\frac{\lambda_2}{k_2} J_0\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_1} R\sqrt{-i}\right) H_0^{(2)\prime}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2} R\sqrt{-i}\right) - \frac{\lambda_1}{k_1} J_0'\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_1} R\sqrt{-i}\right) H_0^{(2)}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2} R\sqrt{-i}\right)}. \tag{28}$$

A_1 hängt also von der Frequenz ν der auffallenden Schwingung und dem Radius R des Metallzylinders in der Weise ab, daß diese beiden Variablen in der Kombination $\sqrt{\nu} R$ auftreten.

b) Spezialisierung. Unter gewissen einschränkenden Annahmen über die Größe von ν und R kann der obige Ausdruck (28) für A_1 wesentlich vereinfacht werden, indem sich die Besselschen Funktionen J_0 und $H_0^{(2)}$ in schnell konvergierende Reihen entwickeln lassen. Hierzu ist eine Abschätzung über die größten Werte des Argumentes $\frac{\sqrt{\nu}}{k_n} R$ notwendig. Nimmt man als Metall des W. Th. Platin und als Gas Luft an, so sind die Konstanten

	1 (Pt)		2 (Luft)
ε	21,4		0,001 20 ($p = 760$ mm Hg; $T = 20^0$ C)
c	0,0320	c_p	0,241
λ	0,1664		0,000 055 8 [1])
k	0,493		0,439

Beschränkt man sich auf Werte von $\sqrt{\nu} R < 2 \cdot 10^{-2}$, d. h. beispielsweise bei einem Drahtradius von $2 \cdot 10^{-4}$ cm auf Schwingungszahlen $n < 1600\,\mathrm{sec}^{-1}$, so sind die Argumente $\frac{\sqrt{\nu}}{k_n} R < 0{,}05$, und die Besselschen Funktionen können nach Reihenentwicklung und Weglassung der Glieder, deren Summe kleiner als 1 Proz. ist, folgendermaßen geschrieben werden, wenn

$$\frac{\sqrt{\nu}}{2k_n} = d_n$$

[1]) Mittelwert aus verschiedenen in Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, angegebenen Werten für λ_2.

gesetzt wird,

$$J_0\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k} r \sqrt{-i}\right) = 1 + i d^3,$$

$$H_0^{(2)}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k} r \sqrt{-i}\right) = \frac{1}{2} - i\frac{2}{\pi}\ln \gamma d,$$

$$J_0'\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k} r \sqrt{-i}\right) = -d^3 + i\,2d,$$

$$H_0^{(2)\prime}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k} r \sqrt{-i}\right) = -\frac{2}{\pi} d(1 - 2\ln \gamma d) - i\frac{2}{\pi}\frac{1}{d}.$$

Hier ist $\gamma = 1{,}7811\ldots$, und der dem Funktionszeichen beigesetzte Strich bedeutet Differentiation nach $\frac{\sqrt{\nu}}{2k} r$.

Hiermit wird (28) mit $\frac{\sqrt{\nu}}{2k_n} R = d_n'$

$$A_1 = \frac{U\frac{\lambda_2}{k_2}\left[-\frac{2}{\pi} d_2'(1 - 2\ln \gamma d_2') - i\frac{2}{\pi}\frac{1}{d_2'}\right]}{\frac{\lambda_2}{k_2}(1 + i d_1'^2)\left[-\frac{2}{\pi} d_2'(1 - 2\ln \gamma d_2') - i\frac{2}{\pi}\frac{1}{d_2'}\right] - \frac{\lambda_1}{k_1}(-d_1'^3 + i\,2 d_1')\left(\frac{1}{2} - i\frac{2}{\pi}\ln \gamma d_2'\right)}$$

oder unter Sammlung von Reellem und Imaginärem und Vernachlässigung kleiner Glieder höherer Ordnung

$$A_1 = \frac{U\frac{\lambda_2}{k_2}\left[\frac{2}{\pi} d_2'(1 - 2\ln \gamma d_2') + i\frac{2}{\pi}\frac{1}{d_2'}\right]}{\frac{\lambda_1}{k_1}\frac{4}{\pi} d_1' \ln \gamma d_2' + i\left(\frac{\lambda_2}{k_2}\frac{2}{\pi}\frac{1}{d_2'} + \frac{\lambda_1}{k_1} d_1'\right)}.$$

Der Absolutwert von A_1 ergibt sich zu

$$|A_1| = \frac{U\frac{\lambda_2}{k_2}\frac{2}{\pi}\frac{1}{d_2'}}{\sqrt{\left(\frac{\lambda_2}{k_2}\frac{2}{\pi}\frac{1}{d_2'} + \frac{\lambda_1}{k_1} d_1'\right)^2 + \left(\frac{\lambda_1}{k_1}\frac{4}{\pi} d_1' \ln \gamma d_2'\right)^2}}$$

oder, indem für k und d' ihre ausführlichen Ausdrücke und $\nu = 2\pi n$ eingesetzt werden,

$$|A_1| = \frac{U}{\sqrt{\left(1 + \frac{\pi^2}{4}\frac{c_1 \varepsilon_1}{\lambda_2} n R^2\right)^2 + \left(\pi \frac{c_1 \varepsilon_1}{\lambda_2} n R^2 \ln\left\{\gamma \sqrt{\frac{\pi c_p \varepsilon_2}{2\lambda_2}}\sqrt{n} R\right\}\right)^2}}. \quad (29)$$

Mit Hilfe von (29) kann jetzt die mittlere T. A. des W. Th. berechnet werden. Die T. A. im Metall ist an einer Stelle im Abstande r von der Zylinderachse

$$u_1 = A_1 J_0\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_1} r \sqrt{-i}\right) = A_1\left(1 + i\frac{\nu r^2}{4 k_1^2}\right),$$

mithin ist der Mittelwert der T. A.

$$\bar{u}_1 = \frac{1}{R^2\pi}\int_0^R 2\pi r u_1 dr = A_1\left(1 + i\frac{\nu R^2}{8 k_1^2}\right),$$

also der Absolutwert der mittleren T. A. des W. Th.

$$|\bar{u}_1| = |A_1|. \tag{30}$$

Hiermit ergibt sich das Verhältnis V der mittleren T. A. des W. Th. zur Amplitude der Temperaturschwankungen des Gases

$$V = \frac{|A_1|}{U} = \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{\pi^2}{4}\frac{c_1\varepsilon_1}{\lambda_2} n R^2\right)^2 + \left(\pi\frac{c_1\varepsilon_1}{\lambda_2} n R^2 \ln\left|\gamma\sqrt{\frac{\pi c_p \varepsilon_2}{2\lambda_2}}\sqrt{n}R\right|\right)^2}}. \tag{31}$$

In der nachstehenden Tabelle sind die Werte von V für ein in Luft befindliches W. Th. aus Platin in Abhängigkeit von nR^2 angegeben.

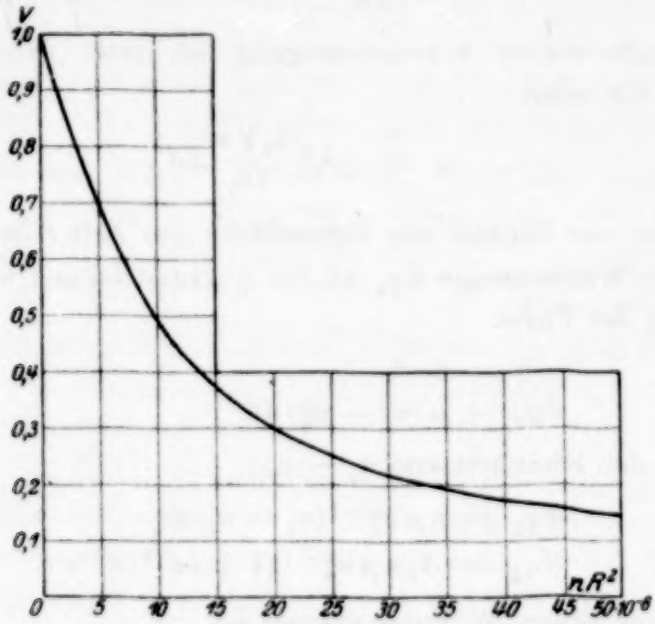


Fig. 1.

Fig. 1 stellt den Verlauf von V in Abhängigkeit von nR^2 graphisch dar.

c) Einfluß der Strahlung. In der vorstehenden Ableitung ist angenommen worden, daß der Wärmeaustausch zwischen Gas und Metall

nur durch Leitung geschieht, die Wärmebewegung durch Strahlung ist aber außer acht gelassen worden. Es soll nun durch Vergleich der infolge Leitung durch die Grenzfläche hindurchgehenden Wärmemenge mit der von der Grenzfläche ausgestrahlten Wärmemenge nachgewiesen werden, daß die Vernachlässigung der Strahlung schon von sehr niedrigen Frequenzen an erlaubt ist.

νR^2	V	νR^2	V
$5 \cdot 10^{-6}$	0,695	$30 \cdot 10^{-6}$	0,219
10	0,486	35	0,194
15	0,371	40	0,174
20	0,300	45	0,158
25	0,253	50	0,145

Die zur Zeit t im Zeitelement dt durch die Einheit der Grenzfläche Metall-Gas infolge Leitung hindurchfließende Wärmemenge ist

$$dq_1 = -\lambda \frac{\partial u_1}{\partial r} dt,$$

$$dq_1 = -A_1 \frac{\lambda_1 \sqrt{\nu}}{2k_1} (-d_1'^3 + i 2 d_1') e^{i\nu t} dt.$$

Die Amplitude dieser Wärmebewegung ist unter denselben Vernachlässigungen wie oben

$$q_1 = |A_1| \frac{\lambda_1 \sqrt{\nu}}{2k_1} 2d_1'.$$

Die von der Einheit der Grenzfläche zur Zeit t im Zeitelement dt ausgestrahlte Wärmemenge dq_2 ist, bei Zugrundelegung eines Strahlungsgesetzes von der Form

$$q = \mu u^n,$$
$$dq_2 = \mu (u_1^n - u_0^n) dt,$$

oder wegen der Kleinheit von $u_1 - u_0$

$$dq_2 = n \mu u_0^{n-1} (u_1 - u_0) dt,$$
$$dq_2 = A_1 n \mu u_0^{n-1} (1 + i d_1'^2) e^{i\nu t} dt.$$

Die Amplitude dieser Wärmebewegung ist

$$q_2 = |A_1| n \mu u_0^{n-1}.$$

Das Verhältnis der beiden Amplituden ist also

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{\lambda_1 \sqrt{\nu} d_1'}{k_1 n \mu u_0^{n-1}} = \frac{\varepsilon_1 c_1 \nu R}{2 n \mu u_0^{n-1}}.$$

Nimmt man an, daß das Metall als schwarzer Körper strahlt, so ist für $n_0 \sim 300$ abs. $n \mu n_0^{n-1} \sim 2 \cdot 10^{-4}$; strahlt das Metall wie blankes Platin, so ist $n \mu n_0^{n-1} \sim 6 \cdot 10^{-6}$. Der wahre Wert von $n \mu n_0^{n-1}$ dürfte zwischen beiden Größen liegen und ist für die angestellte Überschlagsrechnung zu $n \mu n_0^{n-1} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ angenommen. Somit ergibt sich für $R = 2 \cdot 10^{-4}$ cm und $\nu > 200$ das Verhältnis der beiden Amplituden $\frac{q_1}{q_2} > 250$. Damit ist gezeigt, daß schon von sehr niedrigen Frequenzen an die Wärmestrahlung praktisch zu vernachlässigen ist.

Breslau, Physik. Inst., 21. November 1924.

Spektren emissionsfähiger Stoffe bei Erregung durch Licht und durch chemische Reaktionen[1]).

Von **H. Kautsky** und **O. Neitzke** in Berlin-Dahlem.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1924.)

Es wird gezeigt, daß die Fluoreszenzspektren einiger fluoreszierender Farbstoffe mit ihren Chemilumineszenzspektren übereinstimmen. Die Farbstoffe werden zur Chemilumineszenz gebracht, indem man sie an der Oberfläche von reaktionsfähigen nicht emittierenden Siliziumverbindungen adsorbiert und die Siliziumverbindungen mit Kaliumpermanganat oxydiert.

Allgemeiner Teil.

Chemilumineszenz kann auf folgende Weise entstehen[2])[3]): Bei einer exothermen Reaktion wird die freiwerdende Energie zuerst an das Reaktionsprodukt gebunden sein. Kann dieses dadurch in einem höherquantigen Zustand auftreten, so ist prinzipiell die Möglichkeit gegeben, daß die Umwandlung in den Normalzustand unter Lichtemission erfolgt. Das ist der denkbar einfachste Fall einer Chemilumineszenz. Die Reaktionsenergie kann aber auch bewirken, daß andere vorhandene Moleküle, die nicht an der Reaktion beteiligt waren, zu Emission erregt werden, sowohl Reaktionskomponenten als auch leuchtfähige Fremdmoleküle, die im gleichen System befindlich sind. Dazu ist eine Übertragung der Energie vom Reaktionsprodukt auf die zur Emission gelangenden Moleküle nötig.

Chemilumineszenz unterscheidet sich von Fluoreszenz dadurch, daß die Art der Anregung eine verschiedene ist. In einem Falle ist es die Energie chemischer Reaktionen, im anderen die des zugeführten Lichtes, die das Leuchten hervorruft. Ist es also möglich, ein und denselben Stoff zur Fluoreszenz wie zur Chemilumineszenz zu bringen, so ist zu erwarten, daß die Spektren in beiden Fällen gleich sein werden, daß sie beide der charakteristischen Emission des lumineszierenden Stoffes entsprechen. Der Nachweis der Gleichheit der Spektren bei Erregung durch

[1]) Genauere Angaben finden sich in der Dissertation von O. Neitzke, Berlin 1924.

[2]) H. Kautsky und H. Zocher, ZS. f. Phys. **9**, 267, 1922.

[3]) H. Kautsky und H. Zocher, ZS. f. Elektrochem. **29**, 308, 1923; Naturwiss. **11**, 194, 1923.

Licht und durch chemische Reaktionen bei denselben Stoffen ist der Inhalt dieser Arbeit.

Bei einigen Reaktionen mit Gasen und Dämpfen wurde gefunden, daß bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen Licht ausgestrahlt wird, welches der charakteristischen Emission eines der im selben System vorhandenen Stoffe entsprach. Strutt [1]) hat dies bei Reaktionen mit aktivem Stickstoff, Stuchtey [2]) beim Ozonleuchten und Haber und Zisch [3]) bei der Vereinigung von Natrium- und auch von Quecksilberdampf mit Chlor nachgewiesen. Eine eingehendere theoretische Deutung dieser Erscheinung hat vor allem Haber gegeben, fußend auf der Beobachtung, daß bei der Reaktion von Natriumdampf und Chlor die gelbe Natriumlinie und bei der Reaktion von Quecksilberdampf und Chlor die Banden des Sublimats emittiert werden.

Die vielen Leuchterscheinungen bei gewöhnlicher Temperatur in festen und flüssigen Systemen, die man gewöhnlich als die typischen Chemilumineszenzen ansieht, wie das Leuchten von Phosphor, von Amarin, Lophin, Organomagnesiumverbindungen, die Trautzsche Pyrogallolreaktion, das Leuchtkäferlicht und viele andere hat man nicht von dem Standpunkt aus betrachtet, der sich bei den Gasreaktionen bewährt hat.

Die Auffindung einer besonders hellen Chemilumineszenz an einer stark fluoreszierenden festen siliciumhaltigen Substanz, dem Silikon [4]), gab die Möglichkeit einer eingehenderen Untersuchung dieser Erscheinung, die unabhängig von den bei den Gasreaktionen gewonnenen Schlüssen zu im Wesen gleichen Ansichten führte. Diese Ansichten stützen sich vor allem auf Vergleiche der Chemilumineszenz des Silikons mit seinen Emissionen bei andersartiger Erregung, wie durch Licht, Kathodenstrahlen usw. unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Konzentra-

---

[1]) Strutt, Soc. Roy. (A) **88**, 547, 1913.

[2]) Stuchtey, ZS. f. Phot. **19**, 161, 1920.

[3]) F. Haber und W. Zisch, ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922.

[4]) Silikon (H. Kautsky, ZS. f. anorg. Chem. **117**, 209, 1921) ist eine Silicium enthaltende Substanz, die aus Calciumsilicid ($CaSi_2$) und konzentrierter Salzsäure nach dem Auswaschen mit Wasser entsteht. Die dem Silikon zugrunde liegende Verbindung ist das Siloxen (H. Kautsky und G. Herzberg, ZS. f. anorg. Chem. **139**, 135, 1924), $Si_6O_3H_6$ (früher Oxydisilin genannt), dessen Wasserstoffatome leicht auf verschiedene Weise oxydiert werden können. Solche farbigen Oxydationsprodukte des Siloxens sind im Silikon vorhanden. Es ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge (feste Lösung), das aus einem farblosen und einem farbigen gelben Anteil besteht. Der gelbe Anteil lumineszieret bei Erregung durch Licht und durch chemische Reaktionen, z. B. bei der Oxydation mit salzsaurem Permanganat, Ozon usw. Später wird über das Silikon noch eingehender gesprochen.

tion usw.). Chemilumineszenz und Fluoreszenz der gleichen Siliciumverbindungen ändern sich in gleicher Weise und sind überhaupt mit Ausnahme der verschiedenen Erregung einmal durch chemische Reaktionen und einmal durch Licht äußerlich nicht voneinander zu unterscheiden. Die Chemilumineszenz des Silikons bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht dadurch, daß im Silikon ein Teil der vorhandenen Moleküle chemisch reagiert (wobei keine Lumineszenz stattfindet), während an einen anderen, noch nicht reagierenden Anteil der Moleküle, die in unmittelbarer Nähe der reagierenden sind, Reaktionsenergie übertragen und nach vorübergehender Bildung instabiler energiereicher Modifikationen in Form von Licht emittiert wird[1]).

Diese Auffassung hat weiter zu einer schrittweisen Synthese einer Chemilumineszenz geführt[2]). Die Voraussetzungen zu einer solchen waren: eine chemische Reaktion, die nicht mit Lumineszenz verknüpft ist als Energiequelle, ein emissionsfähiger Stoff, der durch die Reaktionsenergie zur Emission gelangt, und ferner Versuchsbedingungen, die eine Übertragung der Energie vom Reaktionsort auf die emittierenden Moleküle ermöglichen. Als reagierende Stoffe erwiesen sich leicht oxydierbare feste farblose Siliciumverbindungen, wie das Siloxen, und besonders ausgeleuchtetes Silikon als geeignet. Ausgeleuchtetes Silikon ist Silikon, welches so lange mit Kaliumpermanganat oxydiert wurde, bis die Chemilumineszenz desselben verschwunden ist, also ein oxydiertes Silikon, welches selbst noch reaktionsfähig ist und ohne zu leuchten weiter zu Kieselsäure oxydiert werden kann. Als emissionsfähige Verbindungen wurden die besonders stark fluoreszierenden Rhodaminfarbstoffe gewählt, weil diese gegen die Einflüsse der zur chemischen Reaktion der Siliciumverbindungen gewählten Versuchsbedingungen einigermaßen beständig waren. Günstige Verhältnisse zur möglichst häufigen Übertragung der Energie von reagierenden auf emittierende Molekülen waren gegeben durch die außerordentlich entwickelten festen Grenzflächen der vom Siloxen abstammenden Siliciumverbindungen. Die basischen Farbstoffe werden an diesen ausgiebig adsorbiert, so daß hohe Konzentrationen und unmittelbare Berührung der reagierenden und emissionsfähigen Moleküle erreicht werden, also die bestmöglichen Bedingungen zur häufigen Übertragung und zur Erzielung einer großen Leuchtintensität.

Das Leuchten der Farbstoffe, welches man bei der Oxydation der Siliciumverbindungen mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung und auch

[1]) H. Kautsky und H. Zocher, ZS. f. Phys. **9**, 267, 1922.
[2]) H. Kautsky und H. Zocher, ZS. f. Elektrochem. **29**, 308, 1923.

mit Ozon in Gegenwart der adsorbierten Farbstoffe tatsächlich beobachtet, entspricht der Farbe nach ganz der Fluoreszenz der Farbstoffe, wie es nach der Theorie zu erwarten war. Es kann hier aber doch noch eine Täuschung vorliegen, solange nicht die Identität der Spektren bei Fluoreszenz und Chemilumineszenz der Farbstoffe nachgewiesen ist. Es ist noch die Möglichkeit vorhanden, daß in Gegenwart der Farbstoffe die Siliciumverbindungen selbst in irgendwelcher Weise, z. B. durch Entstehen neuer emissionsfähiger Siliciumverbindungen (wie Silikon) zum Leuchten gelangen können, und daß die Farbstoffe entsprechend ihrer Absorption nur eine Filterwirkung auf das von der Siliciumverbindung emittierte Licht ausüben.

Im nachfolgenden wird gezeigt werden, daß die ausphotometrierten Spektralaufnahmen von Fluoreszenz und Chemilumineszenz der Rhodaminfarbstoffe übereinstimmen. In dieser Übereinstimmung ist aber noch kein Beweis zu sehen, daß die eingangs gegebene Deutung der Chemilumineszenz und Fluoreszenz, nämlich die Auffassung, daß nicht reagierende energiereiche Moleküle beim Übergang in den energieärmeren Normalzustand Licht aussenden, richtig ist. Die Farbstoffe werden während der Chemilumineszenz selbst mitoxydiert. Bei der Fluoreszenz von Silikon und von Farbstoffen treten photochemische Oxydationsprozesse auf. Von einigen Forschern [Perrin[1]), Trautz[2])] wurden sowohl für die Fluoreszenz als auch für die Chemilumineszenz theoretische Vorstellungen gebildet, nach denen die bei diesen Erscheinungen auftretenden chemischen Umwandlungen selbst unmittelbar den Strahlungsvorgang hervorrufen. Auch nach dieser Auffassung könnten Chemilumineszenz und Fluoreszenz derselben Stoffe gleich sein. Im Widerspruch zu dieser Deutung stehen aber unter anderem Fluoreszenzversuche bei tiefen Temperaturen[3])[4]); bei diesen ist die Emission, obwohl die chemische Reaktion fast vollständig vermieden ist, wesentlich heller als bei gewöhnlicher Temperatur, bei der sehr merkliche photochemische Veränderungen auftreten. Auch bei der Chemilumineszenz der Farbstoffe läßt sich leicht zeigen, daß nicht die Oxydation der Farbstoffe das Leuchten hervorruft[5]). Denn adsorbiert man diese an nicht oxydierbaren Kieselsäureoberflächen, so tritt bei der Zugabe von Kaliumpermanganat zwar auch

[1]) Perrin, Ann. d. Phys. **10**, 133, 1918; **11**, 5, 1919.
[2]) Trautz, ZS. f. phys. Chem. **53**, 99, 1905; Jahrb. d. Radioakt. **4**, 136, 1907.
[3]) H. Kautsky und H. Zocher, ZS. f. Phys. **9**, 267, 1922.
[4]) P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **10**, 176, 1922.
[5]) H. Kautsky und H. Zocher, ZS. f. Elektrochem. **29**, 308, 1923.

eine Oxydation des Farbstoffes ein, diese ist aber nicht mit einer Lumineszenz verknüpft. Es fehlen eben hier die Oberflächen stark oxydabler Verbindungen, die die zum Leuchten nötige Energie auf adsorbierte unveränderte, nichtreagierende Farbstoffmoleküle übertragen können.

Die chemische Veränderung des Silikons und der Farbstoffe bei Fluoreszenz und Chemilumineszenz ist ein Prozeß, der nebenher läuft und der dadurch außerordentlich begünstigt ist, daß die emissionsfähigen Moleküle durch Energieaufnahme in instabile energiereichere Modifikationen übergehen, die als solche sehr reaktionsfähig sind. Sie können entweder reagieren und scheiden dann für das Leuchten aus, oder sie emittieren, d. h. sie geben ihre Energie als Licht ab, indem sie wieder in den Normalzustand zurückgehen.

Der engere Mechanismus der Energieübertragung ist nicht geklärt. Sie findet auf adsorbierte, an der Oberfläche befindliche Moleküle statt. Dies geht daraus hervor, daß Farbstoffadsorbate der betreffenden Siliciumverbindung nicht nur in Gegenwart von Farbstofflösungen, sondern auch trocken isoliert bei der Oxydation mit gasförmigen Oxydationsmitteln, wie Ozon, die gleiche Chemilumineszenz geben.

Die Übertragung der Energie von der festen reagierenden Oberfläche der Siliciumverbindung auf den adsorbierten Farbstoff ist eine unmittelbare von Molekül zu Molekül. Durch eine primär bei der Oxydation der Siliciumverbindung auftretende Strahlung auf räumlich getrennte Moleküle erfolgt die Erregung der Chemilumineszenz nicht. Wenn die außerordentlich helle Farbstofflumineszenz durch Strahlung erregt werden sollte, dann müßte diese beim Versetzen von ausgeleuchtetem Silikon mit Kaliumpermanganat ohne Farbstoffzusatz photographisch nachweisbar sein. Sie müßte ja als Erreger der Farbstofflumineszenz weit intensiver als diese sein.

Zum Nachweis dieser Strahlung wurde eine photographische Platte im Dunkeln mit schwarzem Papier bedeckt, in dem ein viereckiges Loch ausgeschnitten war. Eine Mischung von ausgeleuchtetem Silikon mit Kaliumpermanganat und Salzsäure in einem Quarzglas verursachte bei fünf Minuten langem unmittelbarem Darüberhalten nicht die geringste Schwärzung. Bei Zugabe von Rhodaminlösung zu der gleichen Mischung erhielt man schon nach drei Minuten Belichtungszeit eine kräftige Einwirkung. Es wird demnach beim Oxydieren von ausgeleuchtetem Silikon ohne Farbstoffzusatz keine Strahlung ausgesendet. Die Energie, die bei der Oxydation des selbst schon weitgehend oxydierten ausgeleuchteten Silikons frei wird, kann unmöglich so groß sein, daß eine so kurzwellige Strahlung ausgesendet wird, die Quarz nicht zu durchdringen vermöchte.

Experimenteller Teil.

Der zu den Aufnahmen dienende Spektrograph ist nach Angaben von Knipping gebaut worden. Die Hauptsache war die Lichtstärke des Instruments, die durch Verwendung sehr kurzbrennweitiger Linsen mit großem Öffnungswinkel und durch Zusammenziehen des Spektrums mit Zylinderlinsen eine gute Ausnutzung der Flächenhelligkeit der Lumineszenz zur Schwärzung der photographischen Platte gestattete.

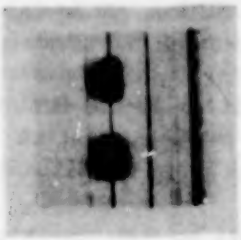


Fig. 1.
Echtsäureeosin.
Oben Fluoreszenz,
unten Chemilumineszenz.

Zu vergleichende Aufnahmen wurden durch Verschieben der am Spektrograph befindlichen Kassette auf dieselbe Platte gebracht. Zur Auswertung der Aufnahmen wurde über diese ein Heliumspektrum gelegt, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist. Die Platten (Hauff, Ultrarapid) wurden nacheinander mit Pinacyanol- und Pinaflavollösung sensibilisiert.

Die Spektren und die Intensitätsverteilungskurven der ausphotometrierten Spektren stellen nur relative, auf die sensibilisierte Platte bezogene Werte dar. Dies genügt zur Feststellung der Gleichheit der Spektren. Fig. 2 ist die Intensitätsverteilungskurve der verwendeten Platten bei Belichtung mit einer gewöhnlichen Glühbirne. Im Rot ist die Empfindlichkeit der Platte außerordentlich groß.

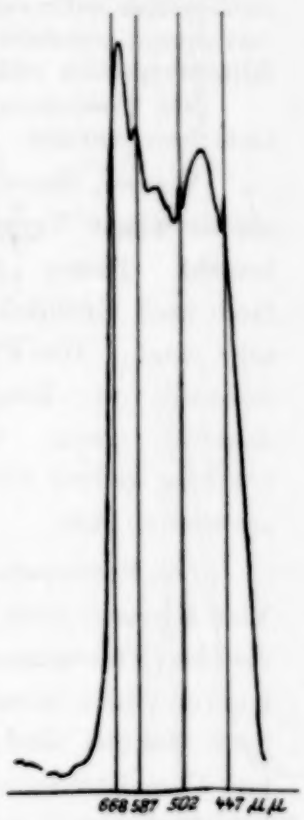


Fig. 2.

Die Spektren wurden im Verhältnis 1 : 1 ausphotometriert [1]) und die Photogramme zur Reproduktion in dieser Arbeit nach Projektion auf weißes Papier mit Tusche sauber nachgebildet.

1. Fluoreszenz und Chemilumineszens des Silikons.

Darstellung: Bohnengroße Stückchen von Calciumsilicid werden in einem großen Becherglase mit viel rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) übergossen. Das Gemisch bleibt in kaltem Wasser 6 bis 7 Stunden stehen, wobei oft umgerührt werden muß, um zu vermeiden, daß örtliche Überhitzungen eintreten (wegen Bildung selbst-

[1]) Im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie. Wir möchten Herrn Prof. Herzog nochmals unseren besten Dank aussprechen.

entzündlicher Siliciumwasserstoffe) und daß der Schaum die Gefäßwand übersteigt. Nachher wird auf das fünf- bis sechsfache mit Wasser verdünnt, das Silikon abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Der abgesaugte Brei wird weiter in einem Becherglase mit Wasser gekocht, höchstens eine halbe Stunde lang, bis kein Schaum über der Wasseroberfläche bleibt. Nach nochmaligem Abnutschen wird das Silikon am besten einige Male abgeschlemmt, d. h. von den am Boden sitzenden schwarzen Verunreinigungen (Silicium und Eisensilicid) abgegossen, dann mit ungefähr 9proz. Salzsäure (1 Tl. rauchende Salzsäure und 3 Tle. Wasser) zu einem nicht zu dicken Brei vermengt. Zur Lumineszenz werden diesem Säure-Silikonbrei im Dunkeln nicht zu große Portionen von Kaliumpermanganat (weder staubförmig noch zu grobe Kriställchen) zugefügt und kräftig gerührt oder geschüttelt.

Zu Aufnahmen, bei denen oft eine Belichtungszeit von 2 bis 3 Stunden nötig ist, die durch eine einzelne Probe nicht erreicht werden kann, wurde eine kleine Vorrichtung verwendet, in der rasch nacheinander Silikonproben zum Leuchten gelangen. In einem Reagenzglase, unmittelbar vor dem Spalt des Spektroskops, wurde die Säure-Silikonmischung mit Preßluft durchgerührt und durch allmähliches Zugeben kleiner Permanganatmengen mit einem Glasstabe zum Leuchten gebracht. Das ausgeleuchtete Silikon wird abgehebert und für spätere Versuche zum Farbstoffleuchten aufbewahrt. Nachdem das Reagenzglas durch eine kleine Auswaschvorrichtung gesäubert ist, wird aus einem darüber befindlichen Trichter, der die Silikonsuspension enthält, eine neue Probe in das Reagenzglas gefüllt.

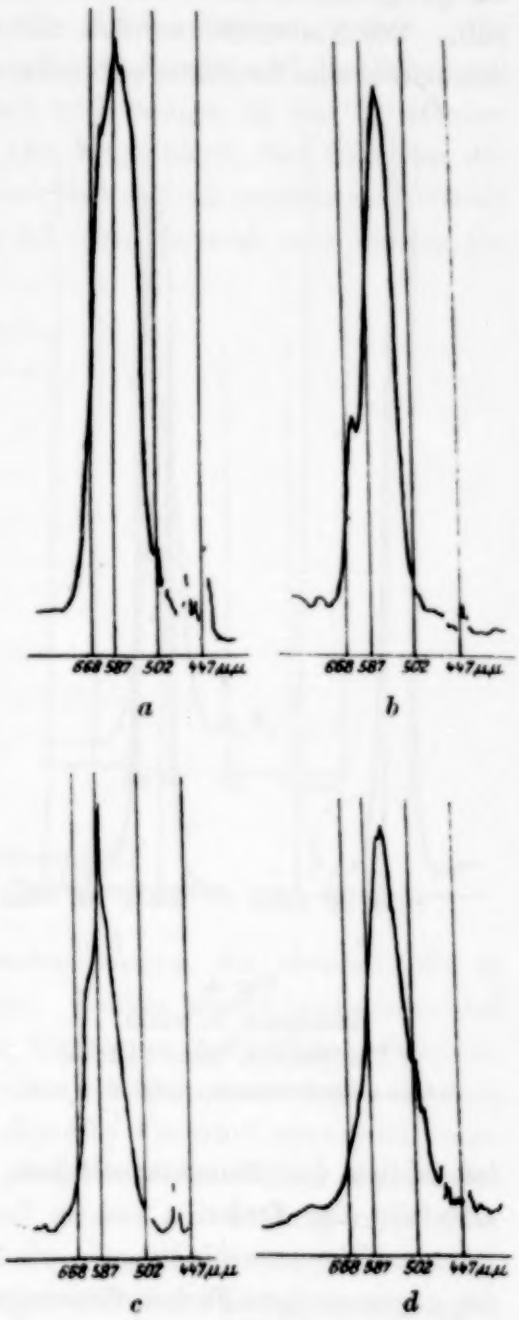
Die Fluoreszenz des Silikons wurde durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht hervorgerufen.

Wasser, Säure und Sauerstoff wirken auf Silikon ein, wobei dieses eine zeitliche Veränderung erleidet, die in einer langsamen Oxydation besteht. Dieses „Altern“ des Silikons ist mit einem Ausbleichen von Gelb nach Grünlich und Farblos verknüpft. Bei Belichten altert Silikon sehr rasch. Die Fluoreszenz eines Silikons von bestimmtem Alter kann demnach nur festgestellt werden, wenn die belichteten Oberflächen dauernd erneut werden. Fluoreszenz und Chemilumineszenz von frischem gelbem Silikon ist stark rotgelb, von altem grünlichem Silikon schwächer grün.

Die Photometerkurven der Spektren sind in Fig. 3 zusammengestellt. Vier Kurven: oben (*a* und *b*) die der Chemilumineszenz, unten (*c* und *d*) die der Fluoreszenz des Silikons; untereinander die zu vergleichenden Kurven, links (*a* und *c*) von frischem, rechts (*b* und *d*) von altem Silikon. Zwei Maxima sind zu beobachten, bei frischem Silikon bei Fluoreszenz und Chemilumineszenz übereinstimmend bei 582 mμ, beim alten ebenfalls übereinstimmend bei 554 mμ. Die Formen der vergleichbaren Kurven sind sehr abweichend voneinander. Die besondere Schwärzung im Rot beruht auf der besonderen Empfindlichkeit der Platte in diesem Gebiet. Begreiflicherweise sind die Verhältnisse bei der Fluoreszenz unter dauerndem Wechsel der belichteten Oberfläche einfacher und sauberer als bei der Chemilumineszenz, bei der die Substanz selbst verändert wird.

Die naheliegendste einfachste Erklärung des Alterns des Silikons, die ein Verständnis für die Verschiebung der Maxima nach dem kurzwelligen Gebiet und auch der Form der Kurven geben könnte, wäre die der Konzentrationsabnahme einer einzigen emissionsfähigen Substanz, nämlich des farbigen Anteils im Silikon bei der fortschreitenden Oxydation (beim Aufbewahren in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff, beim Belichten und beim Chemilumineszieren). Bei fluoreszierenden Farbstoffen ist eine solche Verschiebung der Maxima bei Konzentrationsänderungen bekannt. In dieser Arbeit soll vorderhand nur die erwartete Übereinstimmung der Maxima der Fluoreszenz und Chemilumineszenz vergleichbarer Silikonproben hervorgehoben werden.

2. Fluoreszenz und Chemilumineszenz der Farbstoffe. Die verwendeten fluoreszierenden Farbstoffe Rhodamin B extra und Echtsäureeosin wurden in Lösung angewandt. Zur Chemilumineszenz wurde die Lösung nur tropfenweise, und zwar in konzentrierter Form zugegeben (1 g Rhodamin B auf 100 ccm Wasser, von Echtsäureeosin eine gesättigte Lösung). Zur Fluoreszenz wurden je 1 ccm auf 100 bis 300 ccm verdünnt. Die Lösungen fluoreszieren sehr stark, Rhodamin gelbrot, Echtsäureeosin grün. Ein auffälliger Unterschied in der Fluoreszenz der in Lösung befindlichen Farbstoffe gegenüber den an den



a *b*

c *d*

Fig. 3.
Oben Chemilumineszenz
a von frischem, *b* von altem Silikon.
Unten Fluoreszenz
c von frischem, *d* von altem Silikon.

Siliciumverbindungen adsorbierten war an Rhodamin B und Echtsäureeosin mit unseren Mitteln nicht zu beobachten.

Als reagierende Siliciumverbindung war das ausgeleuchtete Silikon am geeignetsten, da es eine besonders helle Farbstoffflumineszenz hervorruft. Die Farbstoffe wurden nicht in Form ihrer vorher dargestellten Adsorbate zum Leuchten gebracht, sondern erst zu dem in Oxydation (in 5 bis 8 proz. Salzsäure mit festem Kaliumpermanganat) befindlichen ausgeleuchteten Silikon hinzugesetzt. Dies bietet einen Vorteil: Bei den fertigen Adsorbaten muß das Oxydationsmittel durch die an der Oberfläche befindliche Farbstoffschicht diffundieren. Im anderen Falle aber wird der Farbstoff unmittelbar an die in Oxydation befindliche Oberfläche adsorbiert. Das Leuchten ist heller und kann durch erneuten Farbstoffzusatz wiederholt werden, solange die Reaktion andauert.

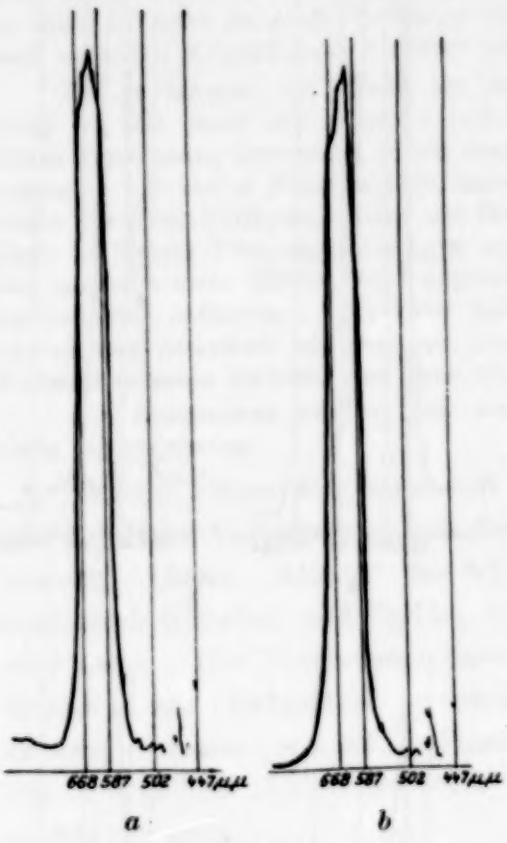


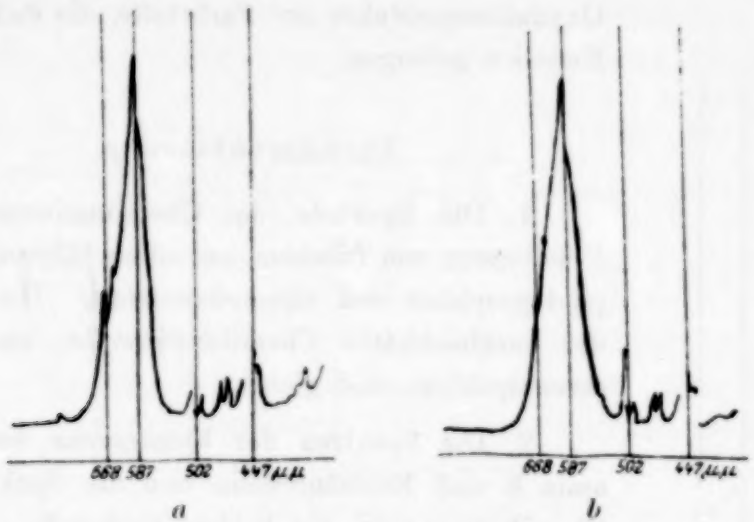
Fig. 4.
Rhodamin B, extra.
a Fluoreszenz, max. 612 mμ.
b Chemilumineszenz, max. 612 mμ.

Die Leuchtvorrichtung ist ähnlich der beim Silikon, es kommt nur noch der Trichter mit der Farbstofflösung hinzu, aus dem diese tropfenweise zugegeben werden kann.

Wir kommen nun zur Beantwortung der Hauptfrage dieser Arbeit: Entspricht das Leuchten, das bei der Oxydation einer an sich nicht emittierenden Siliciumverbindung in Gegenwart der Farbstoffe auftritt, tatsächlich der charakteristischen Emission der Farbstoffe, oder findet allenfalls eine Emission von im Laufe der Reaktion entstehenden leuchtfähigen Siliciumverbindungen, wie Silikon, statt, die durch die Absorption des gegenwärtigen Farbstoffes verändert wird? Zur sicheren Entscheidung wurden einerseits Fluoreszenz und Chemilumineszenz bei Rhodamin B (Fig. 4a und 4b) und andererseits bei Echtsäureeosin (Fig. 5a und 5b) verglichen. Um den Einfluß der Absorption von Rhodamin B und Echtsäureeosin auf die Chemilumineszenz von Silikon zu untersuchen, wurde

das Licht des Silikons durch eine Schicht Farbstofflösung geschickt, ehe es in den Spalt des Spektroskops gelangte (Fig. 6a und 6b).

Die Antwort ist eindeutig durch die Kurven gegeben. Sie zeigen, daß sowohl Rhodamin B wie Echtsäureeosin bei Erregung durch Licht wie auch durch chemische Reaktion die gleiche Emission geben. Die Übereinstimmung der Spektren bei den Farbstoffen ist viel deutlicher und klarer als beim Silikon, sie ist eine fast vollständige, da die Verhältnisse bei den Farbstoffen einfacher sind. Die Möglichkeit, das Leuchten der Farbstoffe durch den Einfluß ihrer Absorption auf intermediär entstehende emittierende Siliciumverbindungen zu erklären, kommt nach diesem Ergebnis nicht in Betracht.



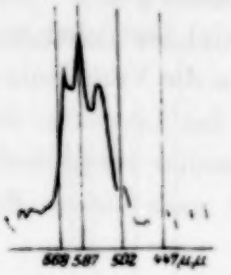
a *b*

Fig. 5. Echtsäureeosin.
a Fluoreszenz, max. 590 mμ. *b* Chemilumineszenz, max. 590 mμ.

Kurz noch einige qualitative Beobachtungen, die ebenfalls die in dieser Arbeit vertretene Ansicht stützen. Früher wurde beobachtet, daß Isochinolinrot stark reduzierenden, in Oxydation befindlichen Siliciumverbindungen, wie Siloxen, zugesetzt, eine der Fluoreszenz entsprechende gelbrote Chemilumineszenz zeigt, daß derselbe Farbstoff aber grün lumineszziert, wenn statt des Siloxens altes ausgeleuchtetes Silikon angewendet wird. Erklärt wurde dieser Umstand durch die Bildung von grün lumineszierenden Oxydationsprodukten des Isochinolinrots, die, wie tatsächlich gefunden wurde, auch ohne Gegenwart von Siliciumverbindungen in saurer Lösung beim Oxydieren in Kaliumpermanganat entstehen. Ein gleicher Unterschied zeigt sich bei der Chemilumineszenz von Rhodamin B an frischem ausgeleuchteten Silikon und altem ausgeleuchteten Silikon. Auch hier konnte gezeigt werden, daß durch die Oxydation mit saurem

Permanganat Rhodamin B in reiner Lösung zu grün fluoreszierenden Oxydationsprodukten umgewandelt wird.

Bei Verwendung genügend stark reduzierender Siliciumverbindungen werden also die Farbstoffe Isochinolinrot und Rhodamin B vor Oxydation geschützt und geben ihre charakteristische gelbrote Emission. Schwächer reduzierende Siliciumverbindungen können bei Behandlung mit Kaliumpermanganat die Mitoxydation des Farbstoffs nicht verhindern, und sie übertragen dann die bei der Oxydation freiwerdende Energie auf die ebenfalls an der Oberfläche befindlichen grün lumineszierenden Oxydationsprodukte der Farbstoffe, die dadurch zur Emission gelangen.



a

b

Fig. 6.
Silikonlumineszenz durch eine Schicht.
a von Rhodaminlösung.
b von Echtsäureeosinlösung.

Zusammenfassung.

1. Die Spektren der Chemilumineszenz und Fluoreszenz von frischem und altem Silikon wurden photographiert und ausphotometriert. Die Maxima der vergleichbaren Chemilumineszenz- und Fluoreszenzspektren sind gleich.

2. Die Spektren der Fluoreszenz von Rhodamin B und Echtsäureeosin und die Spektren der Chemilumineszenz der beiden Farbstoffe, die auftreten, wenn Adsorbate derselben an ausgeleuchtetem Silikon mit $KMnO_4$ oxydiert werden, wurden photographiert und photometriert. Die vergleichbaren Photometerkurven der Fluoreszenz und Chemilumineszenz der Farbstoffe sind gleich.

3. Die Absorptionsspektren von Rhodamin und Echtsäureeosin bei Durchgang von Silikonlumineszenzlicht durch eine Lösung dieser Farbstoffe sind vollkommen verschieden von den Farbstofflumineszenzspektren.

4. Die Identität der Chemilumineszenz und Fluoreszenz desselben Stoffes zeigt, daß in beiden Fällen die gleiche Emission stattfindet, und daß der Unterschied nur in der verschiedenen Art der Erregung beruht.

5. Die Ergebnisse der Arbeit bestätigen die Theorie, daß Chemilumineszenz durch Übertragung der Energie von reagierenden Molekülen auf nicht reagierende emissionsfähige Moleküle zustande kommen kann.

6. Es wurde nachgewiesen, daß diese Übertragung der Energie nicht durch Strahlung erfolgt.

7. Die manchmal auftretende grüne (statt rote) Chemilumineszenz von Rhodamin B bei Verwendung sehr alter Silikonpräparate erklärt sich aus der Bildung von grün emittierenden Oxydationsprodukten des Rhodamins.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. Freundlich für die Förderung der Arbeit bestens danken.

Über den nichtelastischen Stoß.

Von **Oskar Heimstädt** in Wien.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. November 1924.)

Die Behandlung der Vorgänge des unelastischen Stoßes einmal mit relativem, das andere Mal mit absolutem Charakter der Bewegung zeitigt nach den Impulssätzen die gleichen Resultate. Unter Außerachtlassung der Impulssätze ergibt sich der Stoßsatz mit großer Annäherung aus dem (absolut genommenen) Energieinhalt der aufeinander wirkenden Körper.

Der Verlust an kinetischer Energie, welchen zwei Körper beim nichtelastischen Stoß durch Umsetzung in molekulare Energie erleiden, hat die Größe

$$V = \tfrac{1}{2} m_1 v_1^2 - \tfrac{1}{2}(m_1 + m_2) u^2. \tag{1}$$

Dieser Wert folgt unmittelbar aus dem Stoßgesetz

$$u = \frac{v_1 m_1}{m_1 + m_2}, \tag{2}$$

worin v_1 die Geschwindigkeit des stoßenden Körpers mit der Masse m_1 und u die gemeinsame Geschwindigkeit beider Körper nach dem Stoß ist. Für den durch Formel (2) dargestellten besonderen Fall ist die Geschwindigkeit v_2 des gestoßenen Körpers von der Masse $m_2 = 0$. Er ruht in seinem Bezugssystem, dem der Erde.

Den Verlust an kinetischer Energie kann man durch Umformung von (1) auch in folgender Weise ausdrücken:

$$V = \tfrac{1}{2} m_1 v_1^2 \left(1 - \frac{m_1}{m_1 + m_2}\right). \tag{3}$$

Der Energieverlust beim unelastischen Stoß ist nur von dem Verhältnis der Massen der aufeinander wirkenden Körper abhängig. Material, Form, Aggregatzustand und dergleichen spielen keine Rolle. Der eigentliche Grund dieses Verhaltens liegt darin, daß für alle Stoßvorgänge, inbegriffen die des elastischen Stoßes, die Gleichheit der Bewegungsgrößen, der Impulse $m_1 v_1$ und $(m_1 + m_2) u$ das Bestimmende ist.

Das Gesetz von der Konstanz der Impulse, wesensgleich dem Satz von der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung (dem dritten Newtonschen Gesetz), ist eine Stütze des Relativitätsprinzips der klassischen Mechanik, obgleich dieses in seiner allgemeinen, analytischen Form auf der Unabhängigkeit der Trägheitswirkungen, der positiven und negativen

Beschleunigungen von dem Bewegungszustand des in Betracht gezogenen Systems beruht. Das klassische Relativitätsprinzip drückt die Unmöglichkeit aus, die Bewegung eines Systems von Massen gegen ein Inertialsystem auf dynamischem Wege festzustellen.

Die Geschwindigkeit eines Körpers gegen ein Inertialsystem bestimmt seine Bewegungsgröße, und diese liefert durch Integration seine kinetische Energie oder seine Arbeitsfähigkeit in dem gewählten System. Setzt man voraus, daß sich das System der Erde gegen ein unbekanntes, beliebig zu wählendes System bewege, so wäre die eigentliche oder absolute Bewegungsgröße eines Körpers von der Masse m_1, der sich in Richtung der Erdbahn mit der positiven oder negativen relativen Geschwindigkeit $\pm v_1$ bewegt, als $(v \pm v_1) m_1$ und seine absolute kinetische Energie als

$$\tfrac{1}{2} m_1 (v \pm v_1)^2$$

anzusetzen, wenn mit v die Bewegung der Erde gegen das unbekannte Inertialsystem bezeichnet wird.

Es ist nun von Interesse, zu untersuchen, wie unter der Annahme einer solchen Bewegung der Erde oder eines ihr gleichwertigen Systems von mit verschiedener Geschwindigkeit bewegten Körpern die Begleiterscheinung des unelastischen Stoßes, der Energieverlust, sich gestaltet. Es bestehe bei dieser Untersuchung nur die Voraussetzung, daß die absolute Bewegung der Erde v sehr groß sei gegenüber den Geschwindigkeiten der stoßenden Körper relativ zur Erde.

Nach den Impulssätzen bestimmt sich die absolute Bewegung $v \pm u$ zweier Körper mit den Massen m_1 und m_2 und den entsprechenden Geschwindigkeiten $v + v_1$ und v nach dem unelastischen Stoß zu

$$v + u = v + \frac{v_1 m_1}{m_1 + m_2}. \tag{4}$$

Das ist derselbe Ausdruck wie (2), der in dieser Form festgehalten sein möge. Er besagt, daß für die Bewegungen zweier durch Stoß aufeinander wirkenden Massen nur ihre relativen Geschwindigkeiten bestimmend sind.

Die absolute kinetische Energie beider Körper nach dem unelastischen Stoß hat nach (4) die Größe

$$L_a = \tfrac{1}{2} (m_1 + m_2)(v \pm u)^2$$

$$= \tfrac{1}{2} (m_1 + m_2)\left(v^2 \pm \frac{2 m_1 v v_1}{m_1 + m_2} + \frac{v_1^2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2}\right). \tag{5}$$

Vor dem Stoß hatten beide Körper das absolute Arbeitsvermögen

$$L_a' = \tfrac{1}{2} m_1 (v + v_1)^2 + \tfrac{1}{2} m_2 v^2$$

oder, auf dieselbe Form gebracht wie (5),

$$L_a' = \tfrac{1}{2}(m_1 + m_2)\left(v^2 \pm \frac{2\,m_1\,v\,v_1}{m_1 + m_2} + \frac{v_1^2\,m_1}{m_1 + m_2}\right). \qquad (6)$$

Die Differenz $L_a' - L_a$, der Energieverlust durch Umwandlung kinetischer in molekulare Energie, hat dieselbe Größe wie in (1). Beide Betrachtungsweisen, mit relativem und mit absolutem Charakter der Bewegungen, führen zu dem gleichen Ergebnis.

Aus der Wurzel der Gleichung (6) erhält man nach Multiplikation mit 2 und Division durch $m_1 + m_2$ die absolute Geschwindigkeit der nach dem unelastischen Stoß vereinigten Körper unter der Voraussetzung, daß bei dem Ablauf des unelastischen Stoßes die kinetischen Energien der beteiligten Körper unverändert bleiben. Es wird dann

$$v \pm u' = \sqrt{v^2 \pm \frac{2\,m_1\,v\,v_1}{m_1 + m_2} + \frac{v_1^2\,m_1}{m_1 + m_2}}.$$

Die relative Geschwindigkeit u' fällt um einen sehr geringen Betrag größer oder kleiner aus als u, welches die nach den Impulssätzen ermittelte Bewegung bezeichnet. Es ergibt sich somit der Stoßsatz (4) unter den getroffenen Voraussetzungen (Konstanz der kinetischen Energien der in Wechselwirkung befindlichen Körper und absoluter Charakter ihrer Bewegung) mit einer Annäherung, welche man als vom ersten Grade bezeichnen kann.

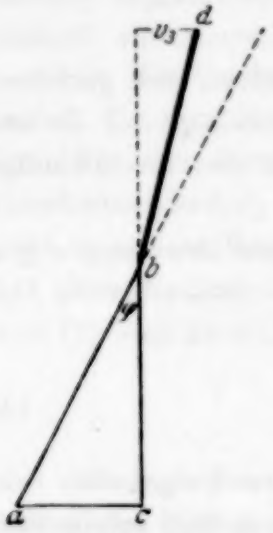


Fig. 1.

Wie aber verläuft der Stoßvorgang, wenn die relativen Bewegungen der stoßenden Körper in dem absolut bewegten System quer zu dessen Bahnrichtung verlaufen? Die beigegebene Figur soll den Ablauf dieses Vorganges veranschaulichen. Es stellt $ac = v_2$ die relative Bewegung des stoßenden Körpers, cb die absolute (v) des in dem bewegten System ruhenden, gestoßenen Körpers dar. Der Einfachheit wegen seien die Massen m beider Körper als gleich angenommen. Die absolute Bewegung des stoßenden Körpers ist dann $ab = \sqrt{v^2 + v_2^2}$, seine absolute kinetische Energie

$$\tfrac{1}{2}\,m\,(v^2 + v_2^2).$$

Gemäß der Annahme, daß v_2 gegenüber v sehr klein ist, unterscheidet sich die absolute kinetische Energie des stoßenden Körpers von der des im betrachteten System ruhenden nur um einen außerordentlich geringen Betrag. Bei b erfolgt der Zusammenschluß beider Körper. Da nicht

nur allein die Massen beider Körper gleich sind, sondern ihre absoluten Bewegungsgrößen und kinetischen Energien sich nur um äußerst geringfügige Beträge unterscheiden, so besteht kein Zweifel, daß beide Körper sich in gleicher Weise beeinflussen und ablenken. Die Fortsetzung der Linie bd, welche den Weg der beiden Körper nach ihrem Zusammenschluß angibt, halbiert den Winkel φ, unter welchem die Körper zusammenstoßen. Die Tangente von φ kann man ihrem Bogen gleich setzen. Infolgedessen wird v_3, die relative Geschwindigkeit beider Körper nach dem Stoß, gleich $\frac{1}{2} v_2$, den Stoßgesetzen entsprechend. Bei dem nichtelastischen Stoß quer zur Bahnrichtung des Systems tritt also unter denselben Voraussetzungen, die beim Stoß längs der Bahnrichtung gemacht worden sind, eine Annäherung zweiten Grades an die Impulssätze auf. Der Verlust an kinetischer Energie hat mit ebenso großer Annäherung den durch (1) und (3) dargestellten Wert und ist durch die Vernichtung entgegengesetzt gerichteter Komponenten der Bewegung zu erklären. Nach den Impulssätzen errechnet, mit der absoluten Bewegungsgröße als Vektor, ergibt sich der Energieverlust in der gewöhnlichen Form.

Die Übertragung dieses Ergebnisses auf Fälle, in welchen die in Wechselwirkung stehenden Körper verschiedene Massen haben, ist leicht vorzunehmen. Man stelle sich vor, unmittelbar nach dem geschilderten Stoßvorgang laufe ein zweiter ab in der Weise, daß die beiden zusammengeschlossenen Körper mit der Masse $2m$ und der relativen Geschwindigkeit v_3 auf einen relativ ruhenden Körper von der gleichen Masse $2m$ wirken. Dann ist v_4, die relative Bewegung der Körper nach dem zweiten Stoß, gleich $\frac{1}{4} v_2$ usw.

Unter gewissen Versuchsbedingungen ergeben sich auch bei dem nichtelastischen Stoß parallel der Bahnrichtung des absolut bewegten Systems Abweichungen von den Impulssätzen, selbst wenn an der durch (1) bestimmten Energievernichtung festgehalten wird. Doch sind diese Abweichungen von derselben Größenordnung wie beim Stoß quer zur Bahnrichtung, so daß auch die beschriebene Behandlungsweise keine Möglichkeit bietet, die Bewegung der Erde gegen ein Inertialsystem nachzuweisen. Eine solche Möglichkeit wäre nur dann gegeben, wenn der Energieverlust kleiner oder auch größer angesetzt werden könnte, als es die Impulssätze verlangen.

Bemerkung zu den Arbeiten von Frl. C. E. Bleeker und J. A. Bongers [1]) in Utrecht: Intensitätsmessungen in Flammenspektra, sowie H. B. Dorgelo [2]) in Utrecht: Die Intensitätsmessungen mehrfacher Spektrallinien.

Von **F. Dannmeyer** in Hamburg-Großborstel.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 1. Dezember 1924.)

Intensitätsmessungen mehrfacher Spektrallinien am Quecksilberdampf führten Verfasser zu der Formel $J/\nu = \frac{c \cdot m d}{2^m}$. Diese wird durch Bleeker und Bongers, Messungen am Rubidium und Cäsium bestätigt. Dorgelos ganzzahliges Intensitätsgesetz gilt augenscheinlich nur für Mehrfachspektrallinien, die unendlich nahe liegen.

Bleeker und Bongers teilten für Rubidium die J/ν-Werte der Linien $5d - 2p_{1,2}$ bis $10d - 2p_{1,2}$ und $4s - 2p_{1,2}$ bis $8s - 2p_{1,2}$ mit, ebenso für Cäsium diejenigen der Werte $6d - 2p_{1,2}$ bis $12d - 2p_{1,2}$ und $5s - 2p_{1,2}$ bis $7s - 2p_{1,2}$. Ähnliche Untersuchungen an Quecksilberlinien führten den Verfasser dazu, auf Grund eines brieflichen Hinweises von Herrn Sommerfeld eine für das Quecksilber gefundene Gesetzmäßigkeit an den Utrechter Messungen nachzuprüfen: die von Bleeker und Bongers für Rubidium gefundenen J/ν-Werte lassen sich augenscheinlich unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen in die Formel

$$\frac{J}{\nu_m} = c \cdot \frac{m d}{2^m}$$

einordnen, worin c eine Konstante ist. Die Begründung möge aus Tabelle 1 a, b ersichtlich sein.

Dasselbe gilt von den md-Serien des Cäsiums, in der nur der erste Wert (670) [3]) als Ausreißer zu betrachten ist (Tabelle 2 a, b). Die s-Serien zeigen beim Rubidium keine einwandfreie Übereinstimmung, es sei denn, daß die Streuung der Utrechter Messungen dies hinreichend begründet (Tabelle 3 a, b). Schon die Werte um den Vergleichswert 20,3 zeigen eine Gesamtstreuung von 12,3 Proz. Die Übereinstimmung im Cäsium dürfte wohl genügen (Tabelle 4, a, b).

---

[1]) ZS. f. Phys. **27**, 195, 1924.
[2]) Ebenda **22**, 170, 1924.
[3]) Der Punkt ist in der Zeichnung aus Platzmangel nicht vermerkt.

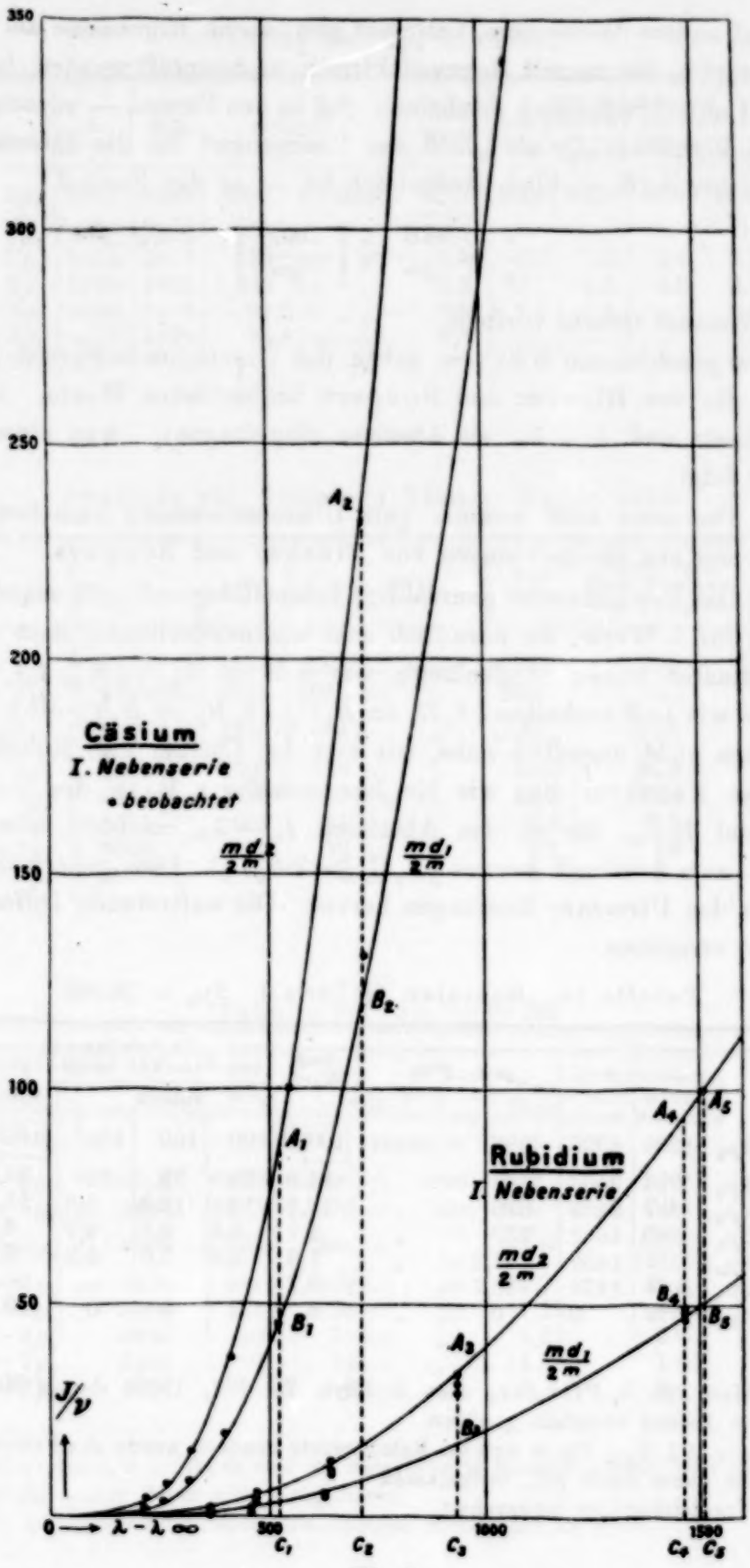

350
300
250
200
150
100
50
Cäsium
I. Nebenserie
• beobachtet
$\frac{md_2}{2m}$
$\frac{md_1}{2m}$
A_2
B_2
A_1
B_1
Rubidium
I. Nebenserie
A_4
A_5
B_4
B_5
A_3
B_3
J/ν
0 → λ - λ ∞
500
1000
1500
C_1
C_2
C_3
C_4
C_5

Fig. 1.

Auf andere Weise vom Verfasser gewonnene Ergebnisse am Quecksilberdampf[1]), die zurzeit thermoelektrisch nachgeprüft werden, lassen es als nicht unwahrscheinlich erscheinen, daß in der Formel — vorausgesetzt, daß das Verhältnis J/ν als „Zahl der Übergänge" für die Intensität der Linien einer Serie wirklich maßgeblich ist — in der Formel

$$\frac{J}{\nu} \sim \frac{m\,d}{2^m} \sim \left[\frac{m\,s}{2^m}\right] \qquad (1)$$

ein allgemeines Gesetz vorliegt.

Die gezeichneten Kurven geben das Gesetz nach Formel (1), die Punkte die von Bleeker und Bongers beobachteten Werte. (J/ν ist als Ordinate und $\lambda_\nu - \lambda_\infty$ als Abszisse eingetragen). Aus dieser Darstellung folgt:

1. Die mehr oder weniger gute Übereinstimmung zwischen obiger Formel und den Beobachtungen von Bleeker und Bongers.

2. Das Dorgelosche ganzzahlige Intensitätsgesetz gilt augenscheinlich nur für λ-Werte, die unendlich nahe aneinanderliegen, denn nur die J/ν-Ordinaten einer Wellenlänge, wie z. B. in C_1, C_2, C_3, C_4, würden sich hier wie 1 : 2 verhalten ($A_1B_1 = B_1C_1$; $A_2B_2 = B_2C_2$ usf.). Liegen die Linien nicht unendlich nahe, wie hier bei Cäsium und Rubidium, so tritt eine Korrektur ein, wie sie kurvenmäßig z. B. in den Ordinaten A_5C_5 und B_4C_4, die zu den Abszissen $\lambda_5 - \lambda_\infty = 1507$ bzw. 1469 gehören, zum Ausdruck kommt ($A_5C_5 > 2B_4C_4$). Dies geht wohl ebenfalls aus den Utrechter Messungen hervor. Die auftretende Differenz ist leicht zu errechnen.

Tabelle 1a. Rubidium (d-Terme). $2p_2 = 20868$.

	λ	$m\,d_2$	$m\,d_2 : 2^n$ [2])	Red. Werte	J/ν Relativwerte von Bleeker und Bongers einzeln			Mittel	$\lambda - \lambda_\infty$
$5d - 2p_2$	6299	4996	4996 = const.	100 [3])	100	100	100	100	1507
$6d - 2p_2$	5724	3404	1702 = „	**34,0**	33,5	32	29	**31,5**	932
$7d - 2p_2$	5432	2463	616 = „	**12,3**	10,8	12,8	9,8	**11,1**	640
$8d - 2p_2$	5260	1862	233 = „	**4,7**	4,2	5,5	4,7	**4,8**	468
$9d - 2p_2$	5151	1459	91,2 = „	**1,8**	2,2	2,6	2,2	**2,3**	359
$10d - 2p_2$	5076	1174	36,7 = „	**0,7**	—	—	—	—	284
$\infty\, d - 2p_2$	4792	0	0 = „	**0**	0	0	0	**0**	0

[1]) Man vgl. A. Pflüger, Ann. d. Phys. **26**, 797, 1908, dessen Messungen der obigen Formel ebenfalls genügen.

[2]) $n = 0, 1, 2 \ldots$ Da es sich um Relativwerte handelt, wurde der Faktor $2^m - n$, der für die ganze Serie gilt, fortgelassen.

[3]) Vergleichswerte eingerahmt.

Tabelle 1b. $2p_1 = 21106$.

	λ	md_2	$md_2 : 2^{n\,1)}$	Red. Werte	J/r Relativwerte von Bleeker und Bongers einzeln			Mittel	$\lambda - \lambda_\infty$
$5d - 2p_1$	6207	4999	4999 = const.	47,7	49,5	46,5	47,0	47,7	1469
$6d - 2p_1$	5648	3406	1703 = „	**16,2**	—	—	—	—	910
$7d - 2p_1$	5363	2464	616 = „	**5,9**	5,0	5,5	4,9	**5,1**	625
$8d - 2p_1$	5196	1865	233 = „	**2,2**	2,1	2,2	2,1	**2,1**	458
$9d - 2p_1$	5089	1459	91,2 = „	**0,9**	1,4	1,4	—	**1,4**[2]	351
$10d - 2p_1$	5017	1179	36,8 = „	**0,4**	—	—	—	—	279
$\infty d - 2p_1$	4738	0	0 = „	**0**	0	0	0	**0**	0

Tabelle 2a. Cäsium (d-Terme). $2p_2 = 19674$.

	λ	md_2	$md_2 : 2^{n\,1)}$	Red. Werte	Relativwerte nach Bleeker und Bongers	$\lambda - \lambda_\infty$
$6d - 2p_2$	6217/13	3584	3584 = const.	**741**	**670**	1127/23
$7d - 2p_2$	5848/45	2571	1286 = „	**265**	—	758/53
$8d - 2p_2$	5635	1934	484 = „	100	100	545
$9d - 2p_2$	5502	1508	189 = „	**39,0**	**37,2**	412
$10d - 2p_2$	5414	1210	76 = „	**15,7**	**16,1**	324
$11d - 2p_2$	5351	991	31 = „	**6,4**	**7.95**	261
$12d - 2p_2$	5304	826	13 = „	**2,7**	**4,0**	214
$\infty d - 2p_2$	5090	0	0 = „	**0**	**0**	0

Tabelle 2b. $2p_1 = 20228$.

	λ	md_2	$md_2 : 2^{n\,1)}$	Red. Werte	Relativwerte nach Bleeker und Bongers	$\lambda - \lambda_\infty$
$6d - 2p_1$	6010	3596	3596 = const.	**337**	**340**	1067
$7d - 2p_1$	5664	2578	1289 = „	**121**	**131**	720
$8d - 2p_1$	5466	1939	485 = „	45,5	45,5	522
$9d - 2p_1$	5341	1511	189 = „	**17,7**	**19,4**	397
$10d - 2p_1$	5257	1211	76 = „	**7,13**	**8,45**	313
$11d - 2p_1$	5199	999	31 = „	**2,91**	**3,65**	255
$12d - 2p_1$	5154	831	13 = „	**1,22**	**1,85**	210
$\infty d - 2p_1$	4944	0	0 = „	**0**	**0**	0

[1]) $n = 0, 1, 2 \ldots$ Da es sich um Relativwerte handelt, wurde der Faktor $2^m - n$, der für die ganze Serie gilt, fortgelassen.

[2]) Augenscheinlich nach den übrigen Messungen zu hoch.

Tabelle 3a. Rubidium (s-Terme). $2p_2 = 20868$.

k	6160	5654	5391	5234	5133
$ms/2^n$	4638	1594	581	221	—
J/ν (Formel; red. Werte) .	20,3	6,9	2,6	1,0	—
J/ν (Bleeker u. Bongers)	20,3	—	1,4—0,9	0,6	—

Tabelle 3b. $2p_1 = 21106$.

k	6071	5579	5323	5171
$ms/2^n$	4439	1594	581	222
J/ν (Formel; red. Werte) .	10,9	3,9	1,4	0,5
J/ν (Bleeker u. Bongers)	10,9 (11,4—10,1)	2,7—1,9	0,8—0,5	0,3

Tabelle 4a. Cäsium (s-Terme). $2p_2 = 19674$.

k	6035	5746	5574
$ms/2^n$	3108	1139	435
J/ν (berechnet)	49	17,9	6,85
J/ν (Bleeker u. Bongers)	49	15,4	6,95

Tabelle 4b. $2p_1 = 20228$.

k	5839	5569	5408
$ms/2^n$	3108	1138	435
J/ν (berechnet)	—	7,95	2,9
J/ν (Bleeker u. Bongers)	—	7,95	2,9

Herrn Dr. Minkowski vom Physikal. Institut der Hamburger Universität (Direktor Prof. P. P. Koch) danke ich für freundlichen Rat, Herrn Studienrat W. Mühlenbruch für Mitarbeit in der numerischen und graphischen Auswertung der Utrechter Daten.

Die Gestalt mehratomiger polarer Molekeln. I[1]).

Von **F. Hund** in Göttingen.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1924.)

Die Frage nach der Gestalt einer Molekel wird behandelt als Frage nach der stabilen Gleichgewichtslage eines Systems von Punkten, zwischen denen elektrische Kräfte wirken. Für die Gruppierung der Ionen zur Molekel bleibt dabei die Quantentheorie außer Betracht. Bei einer Molekel vom H_2O-Typus hängt die Zahl der möglichen Gleichgewichtslagen von der Deformierbarkeit des O^{--}-Ions ab. Eine dieser Lagen ist stabil; für hinreichend große Deformierbarkeit ist in ihr das H_2O ein gleichschenkliges Dreieck. Die empirisch bekannten Eigenschaften der Wasserdampf- und Schwefelwasserstoff-Molekel passen zu den gerechneten Eigenschaften der Dreiecksanordnung. Die stabile Gleichgewichtslage der NH_3-Molekel ist ein Tetraeder mit drei gleichschenkligen Seitenflächen. Die Zahl der Schwingungen ist damit im Einklang, wenn man die von Schirkolk gemessenen Frequenzen als Kombinationen von drei Grundfrequenzen deutet.

Die Berechnung des Baues einer Molekel auf Grund quantentheoretischer Prinzipien ist heute noch nicht möglich. Wir können jedoch einen Teil dieser Aufgabe lösen: wir können den Bau polarer Molekeln, d. h. solcher, in denen die einzelnen atomaren Bestandteile (Ionen) verhältnismäßig ungeändert enthalten sind, zurückführen auf Eigenschaften dieser Bestandteile selbst. Den ersten Schritt in dieser Richtung tat Kossel[2]). Er zerlegte die Aufgabe in zwei Teile: Die größere oder geringere Fähigkeit eines Atoms, Elektronen einzufangen oder abzugeben und so seine Elektronenhülle zu einer symmetrischen Anordnung aufzufüllen oder zurückzubilden, entscheidet über seine Valenz. Für die genannte Fähigkeit haben wir spektroskopische und chemische Belege. Ihr tieferer Grund ist quantentheoretischer Art und uns vorläufig verborgen. Die Bildung einer polaren Molekel beruht dann auf den elektrischen Kräften zwischen positiven und negativen Ionen; bei ihrer rechnerischen Behandlung kann man von der Quantentheorie absehen. Die elektrischen Kräfte bestehen in der Coulombschen

---

[1]) Die vorliegende Arbeit schließt sich an an die Arbeiten von M. Born, W. Heisenberg und H. Kornfeld über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten, ZS. f. Phys. **23**, 388; **26**, 196; **26**, 205, 1924. Eine folgende Arbeit soll genauer auf den Potentialverlauf in Molekeln eingehen, die aus einem negativen Ion und einem oder mehreren Wasserstoffkernen bestehen.

[2]) W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.

Anziehung der elektrischen Überschußladungen der Ionen; dazu kommt bei starker Annäherung der Ionen eine Abstoßung, die in erster Näherung durch die Vorstellung starrer und undurchdringlicher Ionen berücksichtigt werden kann. Einen Schritt weiter in der theoretischen Behandlung polarer Molekeln taten Born und Heisenberg[1]); sie berücksichtigten die Änderung der Elektronenhülle eines Ions unter dem Einfluß eines andern so weit, als sie sich durch Annahme eines elektrischen Dipols erklären läßt, der im elektrischen Feld des anderen Ions induziert wird. Die für Abhängigkeit des Dipols vom Feld wesentliche Konstante kann aus spektroskopischen Daten und aus der Refraktion[2]) entnommen werden.

Die Kosselschen Gedanken bedeuten eine neue Auffassung vom Wesen der Valenzen. Diese kommen nicht bestimmten Stellen der Atomoberfläche zu („gerichtete Valenzen"). Vielmehr können wir die Ionen, die eine Molekel bilden, als an sich fast kugelsymmetrische Gebilde ansehen; sie werden nur unter dem Einfluß der benachbarten geladenen Ionen durch elektrische Kräfte deformiert, und die Deformation hängt nur von Ladung und Lage jener Ionen ab. Es ist möglich, daß diese Auffassung doch noch zu schematisch ist. Einmal könnten für genauere Betrachtungen Unsymmetrien in der Elektronenhülle der Ionen, die auch im freien Zustande da sind, wesentlich werden. Andererseits könnte es notwendig werden, auch für die Gruppierung von Ionen zu einer Molekel die Quantentheorie heranzuziehen. Zunächst besteht aber die Aufgabe, die in den Gedanken von Kossel, Born und Heisenberg ausgesprochene Tendenz rein durchzuführen; nur so lassen sich auch ihre Grenzen erkennen.

Für die Frage nach der Gestalt einer polaren Molekel soll dies hier versucht werden. Solange die Ionen der einzelnen Elemente noch als einigermaßen selbständige Bausteine vorhanden sind, können wir die Molekel auffassen als ein System von Punkten, zwischen denen (von Ladung und Polarisation herrührende) elektrische Kräfte wirken. Die Frage nach der Gestalt einer Molekel ist gleichbedeutend mit der Frage nach der stabilen Gleichgewichtslage eines solchen Punktsystems.

---

[1]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

[2]) Für die Beziehung zwischen Spektralkernen und Deformierbarkeit der Ionen vgl. die genannte Arbeit von Born und Heisenberg. — Die Refraktionen sind ausführlich behandelt bei K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.

1. Die Gestalt der Wassermolekel.

Die Auffassuug des symmetrischen Ions schien (im Gegensatz zu der der gerichteten Valenz) bei der Wassermolekel zunächst auf Schwierigkeiten zu stoßen. Aus der Annahme des symmetrischen O^{--}-Ions schien eine symmetrische Gruppierung der Ionen zu folgen; die H_2O-Molekel müßte dann einen Stab bilden. So ist sie auch bei Kossel angegeben[1]). Diese symmetrische Anordnung, bei der die H-Kerne in gleichen Abständen zu beiden Seiten des O^{--}-Ions sitzen, ist bei Vernachlässigung der Deformation in der Tat die einzig stabile. Sie widerspricht der Tatsache, daß Wasser ein elektrisches Moment hat[2]); sie läßt sich schwer mit dem Bandenspektrum des Wasserdampfs vereinigen, das (wenn auch nicht mit unbedingter Sicherheit, so doch sehr großer Wahrscheinlichkeit) auf das Vorhandensein dreier verschiedener Trägheitsmomente hindeutet[3]).

Wie Heisenberg[4]) gezeigt hat, ist nun die genannte symmetrische Gleichgewichtslage der H_2O-Molekel instabil, sobald die Deformierbarkeit des O^{--}-Ions oder die dafür charakteristische Polarisierbarkeit α[5]) hinreichend groß ist. Heisenberg gibt eine Gleichgewichtslage an, bei der die H-Kerne zu beiden Seiten des O^{--}-Ions in verschiedenen Abständen liegen. Die Molekel hat jetzt ein elektrisches Moment. Schwierigkeiten macht jedoch noch das Bandenspektrum; es bleibt nur der Ausweg, von den beiden kleinen Frequenzen ($\nu \sim 57\ cm^{-1}$, $\nu \sim 17\ cm^{-1}$), die in den Schwingungs- und Rotationsbanden des Wasserdampfes sicher vorhanden sind[6]), die eine auf eine locker gebundene Schwingung des O^{--} senkrecht zur Verbindung der H-Kerne zurückzuführen.

Dieses Ungenügen der geradlinigen H_2O-Molekel spricht aber nicht gegen die Auffassung, daß ein Ion keine Vorzugsrichtungen habe; das besprochene Modell ist nämlich labil, sobald man Bewegungen berücksichtigt, die nicht in der durch die drei Ionen bestimmten Geraden erfolgen. Dies zu zeigen und zugleich die stabile Anordnung zu

---

[1]) W. Kossel, loc. cit. S. 270.

[2]) Berechnet von G. Holst, Versl. K. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1917 und M. Jona, Phys. ZS. **20**, 14, 1919.

[3]) A. Eucken, Jahrb. d. Radioaktivität **16**, 361, 1919.

[4]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **26**, 196, 1924.

[5]) α mißt das durch ein homogenes elektrisches Feld von der Stärke 1 im Ion induzierte elektrische Moment.

[6]) Vgl. z. B. die graphische Darstellung bei G. Hettner, Ann. d. Phys. **55**, 476, 1918 (Tafel I); besonders deutlich bei 7 bis 8 μ und 11 bis 17 μ.

finden, die jetzt die eines Dreiecks[1]) sein muß, soll Aufgabe der folgenden Untersuchung sein.

Einige Punkte können wir leicht durch eine anschauliche Überlegung einsehen. Aus Gründen der Symmetrie gibt es stets eine Gleichgewichtslage (d. h. eine Lage, in der die Kräfte Null sind), bei der die H-Kerne symmetrisch beiderseits des O^{--}-Ions liegen. Um ihre Stabilität zu prüfen, überlegen wir, was geschieht, wenn wir einen H-Kern etwas aus der Gleichgewichtslage entfernen. Rücken wir ihn etwas vom O^{--} fort, so nimmt die Abstoßung des andern H-Kernes ab und die Anziehung des O^{--}-Ions zu; sehen wir von einem im O^{--}-Ion induzierten Dipol ab, betrachten wir also den Fall kleiner α, so wird der H-Kern wieder in die Gleichgewichtslage zurückgezogen. Eine seitliche Bewegung des H-Kernes hat das gleiche Ergebnis. Diese Verhältnisse werden anders, sobald die Polarisierbarkeit α hinreichend groß geworden ist. Während in der symmetrischen Gleichgewichtslage die beiden H-Kerne im O^{--}-Ion keinen Dipol induzieren können, überwiegt bei dieser Entfernung eines H-Kernes sofort die Induktionswirkung des andern. Der entstehende Dipol wirkt abstoßend auf den weggerückten H-Kern und macht bei hinreichend großem α die symmetrische Gleichgewichtslage labil.

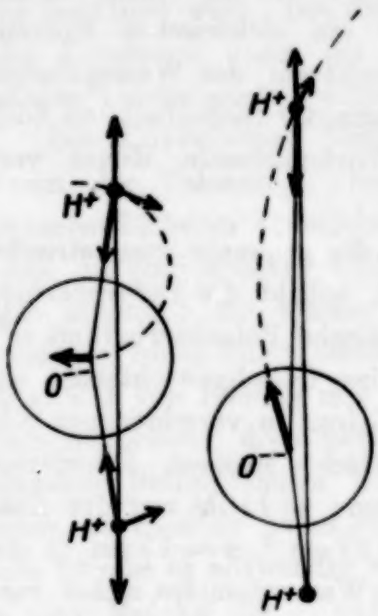


Fig. 1.

Fig. 2.

Bei seitlicher Bewegung eines H-Kernes entsteht ein Dipol, dessen positive Seite der Bewegungsrichtung entgegengesetzt ist [siehe Fig. 1][2]). Bei hinreichender Stärke treibt er den H-Kern seitlich ab. Bei großem α ist also die symmetrische Gleichgewichtslage labil, und sie schlägt entweder in eine Dreieckslage oder eine unsymmetrische Gerade um.

---

[1]) A. Reis (ZS. f. Elektrochem. **28**, 507, 1920) ist wohl der erste gewesen, der darauf hinwies, daß man die Stabilität der Dreiecksgestalt mit Hilfe der Polarisierbarkeit des O^{--}-Ions verstehen könnte. (Der Umstand, daß er noch nicht mit vollkommen symmetrischem Ion arbeitet, sondern ihm Würfelsymmetrie zuschreibt, ist hier nicht wesentlich.)

[2]) Der Kreis, der das O^{--}-Ion andeuten soll, ist der Übersichtlichkeit wegen kleiner gezeichnet, als es der Ionengröße entspräche.

Gehen wir von einer Gleichgewichtslage aus, bei der die drei Ionen unsymmetrisch auf einer Geraden liegen und bewegen wir einen H-Kern nach der Seite (Fig. 2), so wird der vorher dem entfernteren der beiden H-Kerne zugekehrte Dipol ebenfalls seitlich gedreht. Die Kraft, die er auf den entfernteren der H-Kerne ausübt, ist von der Gleichgewichtslage weggerichtet, und man kann sich die Polarisierbarkeit des O^{--}-Ions so groß denken, daß diese Kraft die in die Gleichgewichtslage zurücktreibende Resultierende aus Anziehung des O^{--}-Ions und Abstoßung des anderen H-Kernes überwiegt. Für große α ist also die stabile Gleichgewichtslage ein Dreieck.

Ob dieses Dreieck ein gleichschenkliges ist oder nicht, ob das Labilwerden der symmetrischen geraden Anordnung vor der Verzweigung in eine symmetrische und eine unsymmetrische gerade Anordnung eintritt oder erst mit ihr, ob es vielleicht ein Gebiet mittlerer α gibt, wo die unsymmetrische Gerade stabil ist, das kann nur eine genauere Rechnung zeigen.

Wir schreiben für diese Rechnung als Energie der Molekel einen Ausdruck hin, der den richtigen Typus der Abhängigkeit von den Abständen und der Polarisierbarkeit hat. Dann suchen wir alle Gleichgewichtslagen auf, zunächst ohne Rücksicht auf ihre Stabilität. Wir zeigen, daß es oberhalb einer gewissen Grenze für α genau eine Gleichgewichtslage gibt, bei der die Kerne keine Gerade bilden. Sie ist ein gleichschenkliges Dreieck. Gleichgewichtslagen mit geradliniger Anordnung gibt es für jedes α; bei ihnen beschränken wir uns auf die Anordnung HOH. Hier gilt das Heisenbergsche Ergebnis: Für kleine α gibt es nur eine Gleichgewichtsanordnung; bei ihr liegen die H-Kerne symmetrisch zum O^{--}-Ion. Für größere α gibt es eine symmetrische und eine unsymmetrische Anordnung. Die unsymmetrische gerade Anordnung tritt erst bei viel höheren α auf als die Dreiecksanordnung.

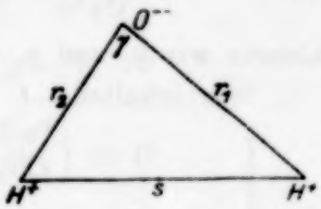


Fig. 3.

Als Ergebnis der Stabilitätsuntersuchung werden wir erhalten: Die Dreiecksanordnung ist stabil, sobald sie überhaupt auftritt. Die gerade Anordnung ist stabil, sobald sie einzige Gleichgewichtslage ist; ist ein Dreieck möglich, so ist sie instabil.

Wir benutzen die Methode und Bezeichnungsweise, die Heisenberg angewandt hat (Fig. 3). Zwischen den Ionen wirken elektrostatische Kräfte mit dem Potential

$$e^2\left(\frac{1}{s}-\frac{2}{r_1}-\frac{2}{r_2}\right)$$

und eine Abstoßung des O^{--}-Ions auf die H-Kerne; ihr Potential stellen wir durch $\frac{e^2 b}{r_1^n} + \frac{e^2 b}{r_2^n}$ dar. Dazu kommt die Wirkung der Deformation: wir wollen sie durch die Annahme berücksichtigen, daß O^{--} eine von r_1 und r_2 unabhängige Polarisierbarkeit α hat. Ist $\mathfrak{p}$ das elektrische Moment des O^{--}-Ions, so ist die gesamte Energie der Molekel[1]):

$$\varphi = e^2\left[\frac{1}{s} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{b}{r_1^n} + \frac{b}{r_2^n}\right] + e\left[\frac{\mathfrak{p}\mathfrak{r}_1}{r_1^3} + \frac{\mathfrak{p}\mathfrak{r}_2}{r_2^3}\right] + \frac{\mathfrak{p}^2}{2\alpha}.$$

Wenn wir den Vektor $\mathfrak{p}$ in eine Komponente p_1 von der Richtung $\mathfrak{r}_1$ und eine Komponente p_2 von der Richtung $\mathfrak{r}_2$ zerlegen, ist

$$\begin{aligned}\mathfrak{p}\mathfrak{r}_1 &= p_1 r_1 + p_2 r_1 \cos\gamma,\\ \mathfrak{p}\mathfrak{r}_2 &= p_1 r_2 \cos\gamma + p_2 r_2,\\ \mathfrak{p}^2 &= p_1^2 + p_2^2 + 2 p_1 p_2 \cos\gamma.\end{aligned}$$

Mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{\partial\varphi}{\partial p_1} = 0, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial p_2} = 0$$

können wir p_1 und p_2 durch α und die Abstände ausdrücken.

Wir erhalten

$$p_1 = -\frac{e\alpha}{r_1^2}, \qquad p_2 = -\frac{e\alpha}{r_2^2},$$

also

$$\varphi = e^2\left[\frac{1}{s} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{b}{r_1^n} + \frac{b}{r_2^n} - \frac{\alpha}{2}\left(\frac{1}{r_1^4} + \frac{1}{r_2^4} + \frac{2\cos\gamma}{r_1^2 r_2^2}\right)\right]$$

oder

$$\begin{aligned}\varphi = e^2\Bigg[&\frac{1}{s} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{b}{r_1^n} + \frac{b}{r_2^n}\\ &- \frac{\alpha}{2}\left(\frac{1}{r_1^4} + \frac{1}{r_2^4} + \frac{1}{r_1^3 r_2} + \frac{1}{r_1 r_2^3} - \frac{s^2}{r_1^3 r_2^3}\right)\Bigg].\end{aligned} \tag{1}$$

Die Gleichgewichtslage finden wir mit Hilfe der drei Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{\partial\varphi}{\partial r_1} = \frac{\partial\varphi}{\partial r_2} = \frac{\partial\varphi}{\partial s} = 0. \tag{2}$$

Wir erhalten sie aber nur dann, wenn die drei Ionen nicht in einer Geraden liegen. In dem Fall der geraden Anordnung sind nämlich die drei Koordinaten $r_1 r_2 s$ nicht mehr unabhängig veränderlich, sondern

[1]) Vgl. W. Heisenberg, loc. cit. Gleichung (1).

durch die Ungleichung $s \leqq r_1 + r_2$ beschränkt; es kann dann vorkommen, daß die Energie φ ein Minimum hat, ohne daß die Gleichungen (2) erfüllt sind. Für Rechnungen in der Nähe geradliniger Anordnungen führen wir daher später andere Koordinaten ein.

Wir untersuchen also zunächst die Gleichgewichtsanordnungen mit Dreiecksgestalt. Wenn wir mit Hilfe der Substitutionen

$$\left.\begin{aligned} r_1 &= u\sqrt[n-1]{nb}, \qquad r_2 = v\sqrt[n-1]{nb}, \qquad s = w\sqrt[n-1]{nb}, \\ \alpha &= \beta\sqrt[n-1]{nb^3} \qquad \varphi = \frac{e^2\psi}{\sqrt[n-1]{nb}}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

statt $r_1 r_2 s$, α, φ dimensionslose Größen u, v, w, β, ψ einführen, so wird die Energie

$$\psi = \frac{1}{w} - \frac{2}{u} - \frac{2}{v} + \frac{1}{nu^n} + \frac{1}{nv^n} - \frac{\beta}{2}\left(\frac{1}{u^4} + \frac{1}{v^4} + \frac{1}{u^3 v} + \frac{1}{u v^3} - \frac{w^2}{u^3 v^3}\right), \tag{4}$$

und die Gleichgewichtsbedingungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial\psi}{\partial u} &= \frac{2}{u^2} - \frac{1}{u^{n+1}} + \frac{\beta}{2}\left(\frac{4}{u^5} + \frac{3}{u^4 v} + \frac{1}{u^2 v^3} - \frac{3w^2}{u^4 v^3}\right) = 0, \\ \frac{\partial\psi}{\partial v} &= \frac{2}{v^2} - \frac{1}{v^{n+1}} + \frac{\beta}{2}\left(\frac{4}{v^5} + \frac{3}{u v^4} + \frac{1}{u^3 v^2} - \frac{3w^2}{u^3 v^4}\right) = 0, \\ \frac{\partial\psi}{\partial w} &= -\frac{1}{w^2} + \beta\frac{w}{u^3 v^3}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Aus der letzten dieser Gleichungen folgt sofort die Bedingung:

$$w = \frac{uv}{\sqrt[3]{\beta}}. \tag{6}$$

Sie ist nur erfüllbar, wenn

$$\sqrt[3]{\beta} \geqq \frac{uv}{u+v} \tag{7}$$

ist. Da uv nicht beliebig klein und $u + v$ nicht beliebig groß werden kann, gibt es sicher für β eine Grenze, unterhalb der kein Dreieck möglich ist. In diesem Falle tritt an Stelle von (6) die Gleichung

$$w = u + v. \tag{8}$$

Unter Benutzung von (6) lauten die ersten beiden Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{2}{u^3} - \frac{1}{u^{n+1}} - \frac{3}{2}\sqrt[3]{\beta}\,\frac{1}{u^2 v} + \frac{\beta}{2}\left(\frac{4}{u^5} + \frac{3}{u^4 v} + \frac{1}{u^3 v^3}\right) = 0,$$

$$\frac{2}{v^3} - \frac{1}{v^{n+1}} - \frac{3}{2}\sqrt[3]{\beta}\,\frac{1}{u v^2} + \frac{\beta}{2}\left(\frac{4}{v^5} + \frac{3}{u v^4} + \frac{1}{u^3 v^2}\right) = 0.$$

Wir multiplizieren die erste mit u^{n+1}, die zweite mit v^{n+1} und erhalten durch Subtraktion die für das Gleichgewicht notwendige Bedingung:

$$2\,(u^{n-1} - v^{n-1}) - \frac{3\sqrt[3]{\beta}}{2uv}(u^n - v^n)$$

$$+ \frac{\beta}{2u^3v^3}(u^{n+2} + 3u^n v^2 + 4u^{n-1}v^3 - 4u^3 v^{n-1} - 3u^2 v^n - v^{n+2}) = 0,$$

oder

$$(u-v)\left[4(u^{n-2} + u^{n-3}v + \cdots + v^{n-2}) - 3\cdot\frac{\sqrt[3]{\beta}}{uv}(u^{n-1} + u^{n-2}v + \cdots + v^{n-1})\right.$$

$$\left. + \frac{\beta}{u^2 v^3}(u^{n+1} + u^n v + 4u^{n-1}v^2 + 8u^{n-2}v^3 + 8u^{n-3}v^4 + \cdots + v^{n+1})\right] = 0.$$

Im letzten Klammerausdruck stehen die Koeffizienten

$$1,\ 1,\ 4,\ 8,\ 8,\ 8 \ldots 8,\ 4,\ 1,\ 1.$$

Wenn wir von dem Fall $u = v$ (gleichschenkliges Dreieck) zunächst absehen, so muß $\dfrac{\sqrt[3]{\beta}}{uv} = \varepsilon$ eine kubische Gleichung

$$\varepsilon^3 - 3p\varepsilon + 2q = 0$$

erfüllen, deren Koeffizienten homogene Funktionen von u und v sind. Sie hat (u und v als positiv vorausgesetzt) eine negative reelle Wurzel. Sie hat dann und nur dann weitere Wurzeln, wenn die Diskriminante $q^2 - p^3$ negativ ist. Die Berechnung liefert

$$q^2 - p^3$$

$$4(u^{n-2}+u^{n-3}v+\cdots+v^{n-2})^2(u^{n+1}+u^n v+4u^{n-1}v^2+\cdots+v^{n+1}) - (u^{n-1}+u^{n-2}v+\cdots+v^{n-1})^3$$

$$(u^{n+1} + u^n v + 4u^{n-1}v^2 + 8u^{n-2}v^3 + 8u^{n-3}v^4 + \cdots + v^{n+1})^3 \qquad (9)$$

Die Diskriminante ist positiv. Man kann es durch Ausrechnen einsehen. Ein wenig kürzer ist folgender Weg. Wir verkleinern den Zähler von (9), indem wir

$$(u^{n-2} + u^{n-3}v + \cdots + v^{n-2})^2(u^{n+1} + 2u^n v + 3u^{n-1}v^2 + 3u^{n-2}v^3 + \cdots + v^{n+1})$$

$$- (u^{n-1} + u^{n-2}v + \cdots + v^{n-1})^3$$

schreiben. (Die Koeffizienten im zweiten Klammerausdruck sind

$$1, 2, 3, 3, 3 \ldots 3, 2, 1).$$

Dies wird gleich

$$(u^{n-1} + u^{n-2}v + \cdots + v^{n-1})\,[(u^{n-2} + u^{n-3}v + \cdots + v^{n-2})^2\,(u^2 + uv + v^2) - u^{n-1} + u^{n-2}v + \cdots + v^{n-1})^2].$$

Beim Ausmultiplizieren der Glieder der eckigen Klammer erhalten wir im Minuenden die Koeffizienten 1, 3, 6, 9, 12, 15 ... 15, 12, 9, 6, 3, 1, im Subtrahenden 1, 2, 3, 4, 5, 6 ... 6, 5, 4, 3, 2, 1.

Damit haben wir bewiesen, daß keine der Gleichgewichtslagen ein ungleichschenkliges Dreieck sein kann.

Für $u = v$ vereinfacht sich aber die Gleichgewichtsbedingung zu der einen Gleichung

$$\frac{2}{u^2} - \frac{1}{u^{n+1}} - \frac{3}{2}\sqrt[3]{\beta}\,\frac{1}{u^3} + 4\beta\,\frac{1}{u^5} = 0,$$

oder

$$2u^{n-1} - \tfrac{3}{2}\sqrt[3]{\beta}\,u^{n-2} + 4\beta u^{n-4} - 1 = 0. \qquad (10)$$

Es ist physikalisch plausibel, daß die Gleichung nur eine positive Wurzel u hat. In der Tat sieht man durch Bildung der Diskriminante der Ableitung, daß diese keine positive Nullstelle hat, und dann kann die Gleichung (10) selbst nur eine positive Wurzel haben.

Diese Wurzel u liefert uns ein gleichschenkliges Dreieck als Gleichgewichtslage, sobald [vgl. (7)]:

$$\sqrt[3]{\beta} > \frac{u}{2}$$

ist. Im Grenzfall $\frac{u}{2}$ geht das Dreieck in eine symmetrische gerade Anordnung über. Dann ist aber nach (4)

$$\frac{\psi}{2} = -\frac{7}{4n} + \frac{1}{n\,u^n}$$

und

$$0 = \frac{7}{4u^2} - \frac{1}{u^{n+1}},$$

also

$$u = \sqrt[n-1]{\frac{4}{7}}; \quad \sqrt[3]{\beta} = \frac{1}{2}\sqrt[n-1]{\frac{4}{7}}. \qquad (11)$$

Wenn $\sqrt[3]{\beta}$ größer ist, so wird die Wurzel von (10) kleiner und wir haben ein Dreieck.

Sobald

$$\sqrt[3]{\beta} > \frac{1}{2}\sqrt[n-1]{\frac{4}{7}}$$

geworden ist, so gibt es genau ein gleichschenkliges Dreieck als Gleichgewichtslage. Mit wachsendem β wird das Dreieck spitzer und kleiner.

Es fehlen uns nur noch die Gleichgewichtslagen, bei denen die drei Ionen in einer Geraden liegen, und zwar können wir uns auf die Anordnung $H^+ O^{--} H^+$ beschränken, da die andere Anordnung niemals stabil sein kann. Da hat aber Heisenberg alles gerechnet und wir können das Ergebnis übernehmen[1]). Für

$$\beta \leqq \left(\frac{1}{2}\sqrt[n-1]{\frac{4}{7}}\right)^3 \cdot \frac{7n-9}{4} \tag{12}$$

gibt es nur eine Gleichgewichtslage; die H-Kerne liegen symmetrisch zum O^{--}-Ion. Für größere β gibt es eine symmetrische und eine unsymmetrische Anordnung. Diese zweite Aufspaltung der Gleichgewichtslage tritt also erst bei viel größerer Polarisierbarkeit auf als die Aufspaltung in symmetrische gerade Anordnung und gleichschenkliges Dreieck.

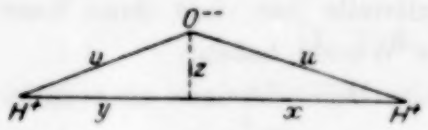


Fig. 4.

Wir untersuchen jetzt, welche dieser Gleichgewichtslagen stabil ist. Es ist leicht zu zeigen, daß jede geradlinige Anordnung labil ist, wenn sie nicht einzige Gleichgewichtslage, also

$$\beta \leqq \left(\frac{1}{2}\sqrt[n-1]{\frac{4}{7}}\right)^3$$

ist. Da wir die Koordinaten u, v, w dazu nicht gebrauchen können, setzen wir (vgl. Fig. 4):

$$u = \sqrt{x^2 + z^2}, \quad v = \sqrt{y^2 + z^2}, \quad w = x + y$$

und erhalten aus (4) durch einfache Rechnung für $z = 0$:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{2}{x^3} + \frac{2}{y^3} - \frac{1}{x^{n+2}} - \frac{1}{y^{n+2}} + \beta\left(\frac{2}{x^6} + \frac{2}{y^6} - \frac{3}{x^4 y^2} - \frac{3}{x^2 y^4} - \frac{2}{x^3 y^3}\right).$$

[1]) Heisenberg hat mit $n = 9$ gerechnet. Sein Ergebnis ist hier für beliebiges n angeschrieben.

Wenn wir die Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{2}{x^3} - \frac{1}{(x+y)^3} - \frac{1}{x^{n+1}} + 2\beta\left(\frac{1}{x^5} - \frac{1}{x^3 y^2}\right) = 0,$$

$$\frac{2}{y^3} - \frac{1}{(x+y)^3} - \frac{1}{y^{n+1}} + 2\beta\left(\frac{1}{y^5} - \frac{1}{x^2 y^3}\right) = 0$$

benutzen, so erhalten wir

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{y}\right)\left[\frac{1}{(x+y)^3} - \beta\frac{x+y}{x^3 y^3}\right].$$

Die geradlinige Anordnung ist also stets labil, wenn

$$\beta > \frac{x^3 y^3}{(x+y)^3}$$

ist, nach (7) also stets dann, wenn ein Dreieck existiert. Im anderen Fall ist sie stabil. Da nämlich $\frac{\partial \psi}{\partial x \partial z}$ und $\frac{\partial \psi}{\partial y \partial z}$ beide verschwinden, ist zur Stabilität hinreichend:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}\right)^2 > 0.$$

Die zweite Bedingung ist aber nach Heisenberg[1]) erfüllt.

Da es eine stabile Gleichgewichtslage geben muß, und da für

$$\beta > \left(\frac{1}{2}\sqrt[n-1]{\frac{4}{7}}\right)^3$$

nur das gleichschenklige Dreieck übrig bleibt, so muß dieses stabil sein.

Man kann dies auch beweisen, indem man das System der zweiten Ableitungen von ψ nach u, v, w ausrechnet und zeigt, daß die entsprechende quadratische Form positiv definit ist. Der Beweis sei hier nicht wiedergegeben, da die Stabilität nachher doch durch das Vorhandensein dreier reeller Eigenfrequenzen geliefert wird.

Unsere Untersuchung zeigt also, daß für kleine Polarisierbarkeit der symmetrische Stab, für größere Polarisierbarkeit das gleichschenklige Dreieck einzige stabile Gleichgewichtsanordnung ist.

Wir haben zwar bei der Darstellung des Potentials durch (1) einige vereinfachende Annahmen gemacht; die angreifbarste ist wohl die Berücksichtigung der Deformation durch eine einzige Konstante α. Wir

[1]) l. c. Gleichung (9).

dürfen aber annehmen, daß das Ergebnis allgemeinere Gültigkeit hat, solange nur der Funktionstypus von (1) nicht wesentlich geändert wird.

Eine genauere quantitative Berechnung der Größe und Gestalt der Wassermolekel ist mit unserem rohen Ansatz nicht möglich. Wir können aber zeigen, daß keine gröberen Abweichungen bestehen. Man kann nämlich α und b so wählen, daß die aus den Banden bekannten Trägheitsmomente, die Dissoziationsarbeit und das elektrische Moment ungefähr herauskommen und daß wir für die Schwingungsfrequenzen die richtige Größenordnung bekommen.

Da die Polarisierbarkeit α bei geringer Änderung des Verhältnisses der Abstände zwischen den Ionen sich stark ändern kann und da die Trägheitsmomente und damit die Abstände nicht sehr genau bekannt sind, wollen wir α und b so bestimmen, daß ein Abstand und das elektrische Moment die richtigen Werte bekommt. Mit den so festgelegten Werten von α und b berechnen wir Gestalt, Trägheitsmomente, Dissoziationsarbeit und Frequenzen.

Das von Rubens und Hettner[1]) und neuerdings von Witt[2]) gemessene Rotationsspektrum, ferner die von E. v. Bahr[3]), Rubens und Hettner und Sleater[4]) aufgelösten Doppelbanden zeigen verwickelten Bau, so daß man auf das Vorhandensein dreier Trägheitsmomente schließen muß. Eucken[5]) gibt die Werte $A_1 = 3{,}2 \cdot 10^{-40}$, $A_2 = 2{,}25 \cdot 10^{-40}$, $A_3 = 0{,}98 \cdot 10^{-40}$ an. Diesen drei Trägheitsmomenten können wir zwei verschiedene gleichschenklige Dreiecke zuordnen, je nachdem, ob wir die Achse von A_1 oder von A_2 als Symmetrieachse wählen. Liegen die drei Ionen in der (x, y)-Ebene und ist die y-Achse die Symmetrieachse und γ der Winkel an der Spitze des gleichschenkligen Dreiecks, so gilt für den Abstand d des Schwerpunktes vom O^{--}-Ion:

$$16\,d = 2\,(r\cos\frac{\gamma}{2} - d)$$

und wir erhalten

$$A_x = \frac{16}{9}\,m r^2 \cos^2\frac{\gamma}{2},$$

$$A_y = 2\,m r^2 \sin^2\frac{\gamma}{2},$$

[1]) H. Rubens u. G. Hettner, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 154, 1916.
[2]) H. Witt, ZS. f. Phys. **28**, 249, 1924.
[3]) E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 731, 1913.
[4]) W. W. Sleater, Astroph. Journ. **48**, 125, 1918.
[5]) A. Eucken, Jahrb. d. Radioaktivität **16**, 361, 1919.

wo m die Masse des H-Atoms ist. Wir erhalten die beiden Dreiecke:

Spitze Form: $r = 1{,}03$, $s = 1{,}09$,
Stumpfe Form: $r = 1{,}01$, $s = 1{,}65$.

Das elektrische Moment p ist berechnet von Holst[1]) aus der Zustandsgleichung zu $2{,}62 \cdot 10^{-18}$, von Jona[2]) und Smyth[3]) aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante zu 1,87 und 1,98. Der letztgenannte Wert dürfte der sicherste sein.

Wir setzen $\alpha = 0{,}80 \cdot 10^{-24}$. Der Wert ist so eingerichtet, daß aus

$$\alpha s^3 = r^6,$$

$$p = 2 e r \cos\frac{\gamma}{2}\left(1 - \frac{\alpha}{r^3}\right)$$

mit geeignetem b, das aber stets mit Hilfe der einen Gleichgewichtsbedingung eliminiert werden kann, $r = 1{,}02 \cdot 10^{-8}$ und $p = 2{,}0 \cdot 10^{-18}$ folgt. Weiter folgt $s = 1{,}12 \cdot 10^{-8}$; $\frac{\gamma}{2} = 33{,}3^0$ und die Trägheitsmomente $A_x = 2{,}12$, $A_y = 1{,}08$, $A_z = 3{,}20 \cdot 10^{-40}$. Für die Energie der Molekel gilt

$$\varphi_0 = e^2\left[\frac{1}{s} - \frac{4n-4}{nr} + \alpha\left(\frac{n/2-3}{n} \cdot \frac{s^2}{r^6} - \frac{2n-8}{nr^4}\right)\right]$$

und mit $n = 5$:

$$\varphi_0 = -60 \cdot 10^{-12}\,\text{erg},$$

d. h. für die Dissoziation in drei Ionen ist eine Arbeit nötig, die der Spannung 38 Volt entspricht.

Zur Probe berechnen wir die Dissoziationsarbeit der H_2O-Molekel aus dem in Fig. 5 angedeuteten Kreisprozeß. Aus der Verbrennungs-

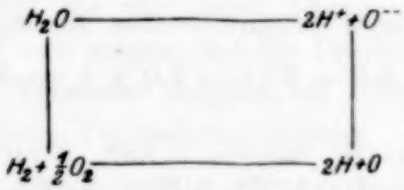


Fig. 5.

wärme V des Wasserdampfes, den Dissoziationsarbeiten D_H und D_O von H und O, der Ionisierungsspannung J von H und der Elektronenaffinität E von O folgt die Dissoziationsarbeit

$$\varphi = V + 2D_H + 2J + (D_0 - E).$$

---

[1]) G. Holst, Versl. K. Akad. Amsterdam 1917.
[2]) M. Jona, Phys. ZS. **20**, 14, 1919.
[3]) Ch. P. Smyth, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2151, 1924.

Die Verbrennungswärme[1]) des flüssigen Wassers beträgt 68 kcal pro Mol, die des Wasserdampfes also etwa 58 kcal oder 2,5 Volt. Für $D_0 - E$ erhalten Born und Gerlach[2]) aus der Gitterenergie des MgO den Wert 5,1 ± 1,4 Volt. Wir finden so als Dissoziationsarbeit 38,3 ± 2 Volt.

Die gute Übereinstimmung der Dissoziationsarbeit ist natürlich Zufall, unsere Methode ist so genau nicht. Die Übereinstimmung der Trägheitsmomente ist auch gut, sie scheint zugunsten der spitzeren Form der beiden oben angegebenen H_2O-Modelle zu sprechen. Doch möchten wir die Entscheidung nicht als unbedingt sicher ansehen[3]).

Auch der Wert $\alpha = 0{,}80$ hat die richtige Größenordnung. Im CO_3-Ion, wo $C^{(4+)}$ weiter von den O^{--}-Ionen entfernt ist ($r = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$), also α größer ist, findet Kornfeld[4]) $\alpha = 0{,}88 \cdot 10^{-24}$; im SO_4-Ion findet Rolan[5]) $\alpha = 1{,}04 \cdot 10^{-24}$.

Wir überlegen uns noch die Gestalt der H_2S-Molekel. Würden sich die α-Werte von S^{--} und O^{--} genau wie die Atomvolumina verhalten, so wäre die H_2S-Molekel ein ähnlich vergrößertes Abbild der H_2O-Molekel; das elektrische Moment wäre entsprechend vergrößert und die Dissoziationsarbeit entsprechend verkleinert. Nun scheint α im periodischen System der Elemente etwas rascher zuzunehmen als das Ionenvolumen; die gaskinetisch bestimmten Radien von Ne, A, Kr, X verhalten sich wie $1{,}0 : 1{,}2 : 1{,}4 : 1{,}5$, die Refraktionen[6]) wie $1{,}0^3 : 1{,}6^3 : 1{,}9^3 : 2{,}2^3$; die Kernabstände von HF, HCl, HBr verhalten sich wie $1{,}00 : 1{,}37 : 1{,}53$, die Refraktionen von F^-, Cl^-, Br^- wie $1{,}0^3 : 1{,}5^3 : 1{,}7^3$. Damit ist in gutem Einklang, daß das elektrische Moment von H_2S kleiner als das des Wassers ist[7]), nämlich $1{,}02 \cdot 10^{-18}$.

Aus dem der Fig. 5 entsprechenden Kreisprozeß folgt bei H_2S[8])

$$\varphi = 2{,}1 + 3{,}6 + 27{,}1 - 2{,}0 \pm 1 = 30{,}8 \pm 1 \text{ Volt},$$

---

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen. 5. Aufl., S. 1489.

[2]) M. Born u. W. Gerlach, ZS. f. Phys. **5**, 433, 1921.

[3]) Hätten wir die Rechnung so eingerichtet, daß die beiden Abstände r und s so herauskämen, wie oben für die spitze Form angegeben, so wäre α etwas größer (0,92), die Dissoziationsarbeit wenig kleiner (36 Volt) geworden. Das elektrische Moment, das für Änderungen von α sehr empfindlich ist, wäre ziemlich klein geworden.

[4]) H. Kornfeld, ZS. f. Phys. **26**, 205, 1924.

[5]) K. Rolan, Göttinger Dissertation, erscheint demnächst.

[6]) K. Fajans u. G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.

[7]) Nach Messungen von P. Eversheim, Ann. d. Phys. **13**, 492, 1904, berechnet von Ch. P. Smyth, Phil. Mag. **45**, 849, 1923.

[8]) Bildungswärme 2,1 nach Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl., S. 1490.

wo der letzte Wert 2,0 der Elektronenaffinität des S von Born und Gerlach[1]) aus dem Zinkblendekristall berechnet ist. Wir erhalten diesen Wert der Energie aus unseren Formeln mit $r = 1{,}25$ und das elektrische Moment 10^{-18} mit $\frac{\alpha}{r^3} = 0{,}9$ (bei H_2O war es 0,75).

Danach bildet die H_2S-Molekel ein Dreieck, das ganz wenig spitzer ist als die H_2O-Molekel; es ist nämlich $\gamma/2 = 31^0$.

2. Die Gestalt der Ammoniakmolekel.

Von der Ammoniakmolekel dürfen wir annehmen, daß sie aus einem dreifach negativ geladenen N-Ion und drei H-Kernen besteht.

Unter den Gleichgewichtsanordnungen dieser vier Ionen gibt es aus Symmetriegründen für jeden Wert von α eine, bei der die H-Kerne ein gleichseitiges Dreieck mit dem N^{---}-Ion im Mittelpunkt bilden. Eine anschauliche Überlegung über die Veränderung der Kräfte bei kleinen Verrückungen (entsprechend der oben für das H_2O angegebenen) zeigt, daß diese Anordnung für kleine α stabil, für große α instabil ist. Im letzteren Falle muß es eine stabile Anordnung geben, bei der die vier Ionen ein Tetraeder bilden.

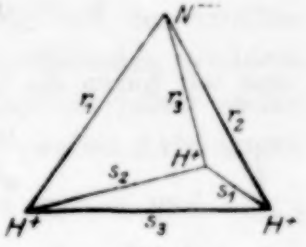


Fig. 6.

Wir wollen die Untersuchung so führen, daß wir zunächst diejenigen Anordnungen aufsuchen, bei denen die drei H-Kerne gleichberechtigt sind. Bei ihnen liegt das N^{---}-Ion entweder in der Ebene der H-Kerne, oder die vier Ionen bilden ein Tetraeder. Es wird sich zeigen, daß die Dreiecksanordnung nur dann instabil ist, sobald ein Tetraeder möglich ist. Schließlich beweisen wir noch die Stabilität dieser Tetraederanordnung.

Bezeichnen wir die Abstände des N^{---}-Ions von den H-Kernen mit $r_1 r_2 r_3$, die der H-Kerne untereinander mit $s_1 s_2 s_3$, so ist die Energie

$$\varphi = e^2\left(-\frac{3}{r_1}-\frac{3}{r_2}-\frac{3}{r_3}+\frac{1}{s_1}+\frac{1}{s_2}+\frac{1}{s_3}+\frac{b}{r_1^n}+\frac{b}{r_2^n}+\frac{b}{r_3^n}\right)$$
$$+\frac{\mathfrak{p}^2}{2\alpha}-e\left(\frac{\mathfrak{p}r_1}{r_1^3}+\frac{\mathfrak{p}r_2}{r_2^3}+\frac{\mathfrak{p}r_3}{r_3^3}\right).$$

[1]) M. Born u. W. Gerlach, l. c.

Aus den Gleichgewichtsbedingungen für die Komponenten von $\mathfrak{p}$ folgt durch einfache Rechnung:

$$\varphi = e^2\left[-\frac{3}{r_1}-\frac{3}{r_2}-\frac{3}{r_3}+\frac{1}{s_1}+\frac{1}{s_2}+\frac{1}{s_3}+\frac{b}{r_1^n}+\frac{b}{r_2^n}+\frac{b}{r_3^n}\right]$$
$$+\frac{\alpha e^2}{2}\left[-\frac{1}{r_1^4}-\frac{1}{r_2^4}-\frac{1}{r_3^4}-\frac{1}{r_2 r_3^3}-\frac{1}{r_2^3 r_3}-\frac{1}{r_3 r_1^3}-\frac{1}{r_1 r_3^3}-\frac{1}{r_1 r_2^3}\right.$$
$$\left.-\frac{1}{r_1^3 r_2}+\frac{s_1^2}{r_2^3 r_3^3}+\frac{s_2^2}{r_3^3 r_1^3}+\frac{s_3^2}{r_1^3 r_2^3}\right], \tag{13}$$

oder wenn wir die Längen in der Einheit $\sqrt[n-1]{n\,b}$ ausdrücken:

$$\psi = -\frac{3}{u_1}-\frac{3}{u_2}-\frac{3}{u_3}+\frac{1}{w_1}+\frac{1}{w_2}+\frac{1}{w_3}+\frac{1}{n u_1^n}+\frac{1}{n u_2^n}+\frac{1}{n u_3^n}$$
$$+\frac{\beta}{2}\left[-\frac{1}{u_1^4}-\frac{1}{u_2^4}-\frac{1}{u_3^4}-\frac{1}{u_2 n_3^3}-\frac{1}{u_3 n_2^3}-\frac{1}{u_3 n_1^3}-\frac{1}{u_1 n_3^3}\right.$$
$$\left.-\frac{1}{u_1 n_2^3}-\frac{1}{u_1^3 n_2}+\frac{w_1^2}{u_2^3 n_3^3}+\frac{w_2^2}{u_3^3 n_1^3}+\frac{w_3^2}{u_1^3 n_2^3}\right]. \tag{14}$$

In den Fällen, wo die drei H-Kerne gleichberechtigt sind, ist

$$\psi = -\frac{9}{u}+\frac{3}{w}+\frac{3}{n u^n}+\frac{\beta}{2}\left[-\frac{9}{u^4}+\frac{3 w^2}{u^6}\right], \tag{15}$$

und wir haben die Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{9}{u^2}-\frac{3}{u^{n+1}}+\beta\left(\frac{18}{u^5}-\frac{9 w^2}{u^3}\right)=0,$$
$$-\frac{3}{w^2}+\frac{3\beta w}{u^6}=0.$$

Aus der zweiten folgt:

$$\beta w^3 = u^6. \tag{16}$$

Diese Bedingung ist nur für hinreichend große β erfüllbar; für kleinere β gibt es kein Tetraeder und statt der Bedingung (16) tritt $w = u\sqrt{3}$ auf.

Im Grenzfall, wo das Dreieck sich in Dreieck und Tetraeder spaltet, folgt aus der anderen Gleichgewichtsbedingung:

$$u = \sqrt[n-1]{\frac{\sqrt{3}}{3\sqrt{3}-1}}; \quad \sqrt[3]{\beta} = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt[n-1]{\frac{\sqrt{3}}{3\sqrt{3}-1}}. \tag{17}$$

Solange also

$$\sqrt[3]{\beta} \leqq \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt[n-1]{\frac{\sqrt{3}}{3\sqrt{3}-1}}$$

ist, gibt es nur eine Gleichgewichtslage, bei der die H-Kerne gleichberechtigt sind, nämlich das gleichseitige Dreieck. Für größere β gibt es zwei solche Lagen, das Dreieck und das Tetraeder.

In dem letzteren Fall ist das Dreieck labil. Da jetzt u und w nicht unabhängige Koordinaten sind, führen wir ganz entsprechend wie beim Wasser neue Koordinaten x und z ein, indem wir

$$u = \sqrt{x^2 + z^2}, \qquad w = x\sqrt{3}$$

setzen, z ist dabei der Abstand des N^{---}-Ions von der Ebene der H-Kerne. Wir finden dann für $z = 0$:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{9}{x^3} - \frac{3}{x^{n+2}} - \frac{9\beta}{x^6},$$

und das wird negativ, sobald (wir benutzen die Gleichgewichtsbedingung)

$$\sqrt[3]{\beta} > \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt[n-1]{\frac{\sqrt{3}}{3\sqrt{3}-1}}$$

geworden ist; das Dreieck ist also labil, wenn ein Tetraeder vorhanden ist.

Die bisher vollständige Analogie mit der H_2O-Molekel läßt erwarten, daß das Tetraeder mit zweimal drei gleichen Kanten auch wirklich stabil ist. Zum Beweis haben wir zu zeigen, daß die mit den zweiten Ableitungen von ψ nach $u_1, u_2, u_3, w_1, w_2, w_3$ als Koeffizienten gebildete quadratische Form von sechs Variabeln positiv definit ist (einer sechsdimensionalen geschlossenen Fläche entspricht). Die zweiten Ableitungen lauten für $u_1 = u_2 = u_3$, $w_1 = w_2 = w_3$, wenn wir w und $\frac{1}{u^{n+2}}$ mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen eliminieren (k und j bedeuten verschiedene der Zahlen 1, 2, 3):

$$\left.\begin{aligned}
A &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial u_k^2} = 3\left(\frac{n-1}{u^3} - \sqrt[3]{\beta}\,\frac{n-3}{u^4} + \beta\,\frac{2n-6}{u^6}\right),\\
B &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial u_k \partial u_j} = \frac{9}{2}\sqrt[3]{\beta}\,\frac{1}{u^4} - 3\,\frac{\beta}{u^6},\\
C &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial u_k \partial w_j} = -3\sqrt[3]{\beta^2}\,\frac{1}{u^5},\\
D &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial w_k \partial w_k} = \frac{3\beta}{u^6},\\
&\frac{\partial^2 \psi}{\partial u_k \partial w_k} = 0,\\
&\frac{\partial^2 \psi}{\partial w_k \partial w_j} = 0.
\end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

Das Koeffizientenschema der quadratischen Form hat dann folgende Form:

$$\left.\begin{array}{cccccc} A & B & B & O & C & C \\ B & A & B & C & O & C \\ B & B & A & C & C & O \end{array}\right| \left.\begin{array}{ccccc} O & C & C & D & O & O \\ C & O & C & O & D & O \\ C & C & O & O & O & D \end{array}\right| \tag{19}$$

Wir ersetzen darin die Elemente der ersten Zeile durch eine lineare Kombination der entsprechenden Elemente aller Zeilen, und zwar wollen wir die Elemente der ersten Zeile mit $D(3C^2 - AD - BD)$, die zweite und dritte mit $D(BD - C^2)$, die vierte mit $2C(C^2 - BD)$ und die beiden letzten mit $C(AD - 2C^2)$ multiplizieren. Weiter ersetzen wir die Elemente der zweiten Zeile durch eine lineare Kombination der Elemente der zweiten bis sechsten Zeile mit den Faktoren:

$$D(2C^2 - AD),\ D(BD - C^2),\ C(AD - BD - C^2),\ C(C^2 - BD)$$
$$\text{und } C(AD - 2C^2).$$

Schließlich ersetzen wir die Elemente der dritten Zeile durch Kombinationen der dritten bis fünften Zeile mit den Faktoren D, $-C$ und $-C$. Nachher führen wir das entsprechende mit den Spalten aus, damit das Schema wieder symmetrisch wird. Wir erhalten

$$\left.\begin{array}{cccccc} \mathfrak{A} & O & O & O & O & O \\ O & \mathfrak{B} & O & O & O & O \\ O & O & \mathfrak{C} & O & O & O \end{array}\right| \left.\begin{array}{ccccc} O & O & O & D & O & O \\ O & O & O & O & D & O \\ O & O & O & O & O & D \end{array}\right| \tag{20}$$

wo

$$\mathfrak{A} = D(AD + BD - 3C^2)(AD - BD - C^2)(AD + 2BD - 4C^2),$$
$$\mathfrak{B} = D(AD + BD - 3C^2)(AD - BD - C^2)(AD - 2C^2),$$
$$\mathfrak{C} = D(AD - 2C^2)$$

ist. Diese Transformation des Koeffizientenschemas entspricht einer homogenen linearen Transformation der Variabeln [1]). Die ursprüngliche

[1]) Ersetzt man im Koeffizientenschema einer quadratischen Form mit den Variabeln $x_1 x_2 \ldots x_n$ die Elemente $a_{1k} (k = 1 \ldots n)$ der ersten Zeile durch lineare Kombinationen

$$\lambda_1 a_{1k} + \cdots + \lambda_n a_{nk}, \qquad (k = 1 \ldots n),$$

quadratische Form (19) ist positiv definit, wenn die Form (20) es ist. Es genügt also zu zeigen, daß die Ausdrücke D, $AD - 2C^2$, $AD + BD - 3C^2$, $AD - BD - C^2$ und $AD + 2BD - 4C^2$ positiv sind. Es ist

$$AD - 2C^2 = \frac{9\beta}{u^9}\left[(n-1) - \frac{\sqrt[3]{\beta}}{u}(n-1) + \frac{\beta}{u^3}(2n-6)\right],$$

$$AB + BD - 3C^2 = \frac{9\beta}{u^9}\left[(n-1) - \frac{\sqrt[3]{\beta}}{u}(n-\tfrac{3}{2}) + \frac{\beta}{u^3}(2n-7)\right],$$

$$AD - BD - C^2 = \frac{9\beta}{u^9}\left[(n-1) - \frac{\sqrt[3]{\beta}}{u}(n-\tfrac{1}{2}) + \frac{\beta}{u^3}(2n-5)\right],$$

$$AD + 2BD - 4C^2 = \frac{9\beta}{u^9}\left[(n-1) + \frac{\sqrt[3]{\beta}}{u}(n-2) + \frac{\beta}{u^3}(2n-8)\right].$$

Bis auf einen positiven Faktor haben alle die Form

$$\varepsilon^3 - 3p\varepsilon + 2q; \qquad p = \frac{n - \frac{k}{2}}{3(2n-4-k)}; \qquad q = \frac{n-1}{2(2n-4-k)};$$
$$k = 1, 2, 3, 4$$

eines in $\varepsilon = \frac{\sqrt[3]{\beta}}{u}$ kubischen Ausdrucks. Die Diskriminante ist

$$q^2 - p^3 = \frac{50n^3 - (216 + 21k)n^2 + (270 + 54k - 3k^2)n - (108 + 27k - \frac{1}{2}k^3)}{4.27\,.\,(2n-4-k)^3}.$$

Sie ist für $n \geqq 5$ positiv; der kubische Ausdruck hat infolgedessen nur eine Nullstelle und die liegt bei negativem ε.

Sobald die Polarisierbarkeit so groß ist, daß eine Gleichgewichtslage existiert, bei der die vier Ionen ein Tetraeder mit drei gleichen Seitenflächen bilden, so ist dieses Tetraeder stabil.

---

der entsprechenden Elemente aller Zeilen, und führt man dann das gleiche mit den Spalten aus, so entspricht das der Transformation

$$x_1 = \lambda_1 \bar{x}_1,$$
$$x_2 = \lambda_2 \bar{x}_1 + \bar{x}_2,$$
$$x_3 = \lambda_3 \bar{x}_1 + \bar{x}_3,$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$x_n = \lambda_n \bar{x}_1 + \bar{x}_n.$$

Herr Geheimrat C. Runge war so freundlich, mich auf diese Methode hinzuweisen, den positiv definiten Charakter einer quadratischen Form festzustellen.

Wir schließen daraus: Die Ammoniakmolekel hat die Gestalt eines Tetraeders mit drei gleichen Seitenflächen.

Wenn wir die Polarisierbarkeit durch ihr Verhältnis zum Ionenvolumen messen, also $\beta = \frac{\alpha}{\sqrt[n-1]{n\,b^3}}$ betrachten, so liegt der Wert, bei dem die Dreiecksanordnung in die Tetraederanordnung übergeht, bei NH_3 fast an der gleichen Stelle, wie bei H_2O der Wert, bei dem sich der Stab zum Dreieck biegt. Für $n = 5$ ist bei NH_3 die Grenze $\beta = 0{,}463$, bei H_2O $\beta = 0{,}435$.

Mit der Tetraedergestalt der Ammoniakmolekel ist das Vorhandensein eines elektrischen Moments im Einklang. Es ist von Holst[1]) zu $2{,}38 \cdot 10^{-18}$ und von Jona[2]) zu $1{,}53 \cdot 10^{-18}$ angegeben. Als weitere Anhaltspunkte für quantitative Aussagen haben wir eine Schätzung der Energie der Molekel und unsichere Angaben für die Trägheitsmomente.

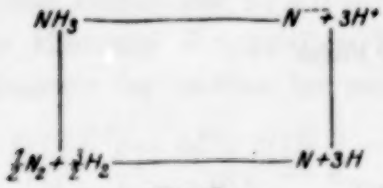


Fig. 7.

Wir benutzen den in Fig. 7 angedeuteten Kreisprozeß. Aus der Bildungswärme[3]) B von NH_3, den Dissoziationsarbeiten D_N und D_H von Stickstoff und Wasserstoff, der Ionisationsarbeit J von H und der Elektronenaffinität E von N folgt die Energie der Molekel (Arbeit zur Dissoziation in drei Ionen):

$$\begin{aligned} x &= B + 3D_H + 3J + D_N - E \\ &= 0{,}5 + 5{,}4 + 40{,}6 + (D_N - E) \\ &= 46{,}5 + (D_N - E). \end{aligned}$$

D_N und E sind sehr ungenau bekannt. Langmuir schätzt aus thermochemischen Gründen $2D_N$ größer als 10 Volt und H. D. Smyth glaubt, dem Stickstoff keine Elektronenaffinität zuschreiben zu dürfen[4]). Wir dürfen also x größer als 51 Volt annehmen.

Aus der von Eucken[5]) aus Dampfdruckmessungen gefundenen chemischen Konstanten folgt ein mittleres Trägheitsmoment zwischen 4 und $5 \cdot 10^{-40}$. Schirkolk[6]) dagegen berechnet aus der Intensitäts-

[1]) G. Holst, l. c.
[2]) M. Jona, l. c.
[3]) Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl., S. 1490.
[4]) Nach Angaben von K. T. Compton und F. L. Mohler, Bulletin of the National Research Council, Bd. 9, Teil 1, 1924.
[5]) A. Eucken, ZS. f. Phys. **29**, 1, 1924.
[6]) K. Schirkolk, l. c.

verteilung der Schwingungsbanden die Werte $1{,}5 \cdot 10^{-40}$ und $2{,}7 \cdot 10^{-40}$. Schreibt man jedoch die einigermaßen regelmäßige Folge der Absorptionsmaxima in der Gegend von 6μ und 12μ bei Schirkolk verschiedenen Rotationsquanten zu, so folgt ungefähr $3 \cdot 10^{-40}$ und $5 \cdot 10^{-40}$.

Sehen wir die letztgenannten Werte und den Euckenschen als richtig an, so erhalten wir Übereinstimmung mit unseren rohen Formeln. Mit $r = 1{,}35 \cdot 10^{-8}$, $s = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$ erhalten wir nämlich die Trägheitsmomente $3{,}2 \cdot 10^{-40}$ und $4{,}7 \cdot 10^{-40}$, das elektrische Moment $1{,}6 \cdot 10^{-18}$ und die Dissoziationsarbeit 57 Volt.

3. Die Schwingungen der Wassermolekel.

Mit Hilfe unseres Ausdrucks (1) für die Energie der Wassermolekel können wir die Eigenfrequenzen berechnen. Kennzeichnen wir das O^{--}-Ion durch den Index 0, die H-Kerne durch 1 und 2, bezeichnen wir die Koordinaten in der Ebene der drei Ionen mit x, y, so erhält man nach bekannten Methoden [1]) für die Schwingungsfrequenz ω die Gleichung:

$$\begin{vmatrix} \varphi_{x_0 x_0} - M\omega^2 & \varphi_{x_0 y_0} & \varphi_{x_0 x_1} & \cdots & \varphi_{x_0 y_2} \\ \varphi_{y_0 x_0} & \varphi_{y_0 y_0} - M\omega^2 & \varphi_{y_0 x_1} & \cdots & \varphi_{y_0 y_2} \\ \varphi_{x_1 x_0} & \varphi_{x_1 y_0} & \varphi_{x_1 x_1} - m\omega^2 & \cdots & \varphi_{x_1 y_2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \varphi_{y_2 x_0} & \varphi_{y_2 y_0} & \varphi_{y_2 x_1} & \cdots & \varphi_{y_2 y_2} - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (21)$$

Dabei bedeuten $\varphi_{\alpha,\beta}$ die zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach α und β, M die Masse des O^{--}-Ions und m die eines H-Kerns. Unter Benutzung der Symmetrie kann man nach dem Verfahren von Brester [2]) die Gleichung (21) in zwei kubische Gleichungen für ω^2 zerspalten. Sind ξ, η, ζ die Komponenten der Verrückungen, und die y-Achse die Symmetrieachse, so führe man

$$\begin{array}{lll} \xi_1 + \xi_2 = \xi' & \eta_1 + \eta_2 = \eta'' & \zeta_0 = \zeta' \\ \xi_1 - \xi_2 = \xi'' & \eta_1 - \eta_2 = \eta' & \eta_0 = \zeta'' \end{array}$$

als Variable in die Bewegungsgleichungen ein und berücksichtige die Invarianz für die Transformation

$$\begin{array}{lll} \xi' \to -\xi' & \eta' \to -\eta' & \zeta' \to -\zeta' \\ \xi'' \to \xi'' & \eta'' \to \eta'' & \zeta'' \to \zeta''. \end{array}$$

[1]) Vgl. z. B. C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen. Diss. Utrecht 1923, S. 8 f.

[2]) C. J. Brester, l. c., S. 12.

Man erhält dann:

$$\begin{vmatrix} \varphi_{x_0 x_0} - M\omega^2 & \varphi_{x_0 x_1} & \varphi_{x_0 y_1} \\ \varphi_{x_0 x_1} & \frac{1}{2}(\varphi_{x_1 x_1} + \varphi_{x_1 x_2}) - \frac{m}{2}\omega^2 & \frac{1}{2}(\varphi_{x_1 y_1} - \varphi_{x_1 y_2}) \\ \varphi_{x_0 y_1} & \frac{1}{2}(\varphi_{x_1 y_1} - \varphi_{x_1 y_2}) & \frac{1}{2}(\varphi_{y_1 y_1} - \varphi_{y_1 y_2}) - \frac{m}{2}\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (22)$$

und

$$\begin{vmatrix} \varphi_{y_0 y_0} - M\omega^2 & \varphi_{y_0 x_1} & \varphi_{y_0 y_1} \\ \varphi_{y_0 x_1} & \frac{1}{2}(\varphi_{x_1 x_1} - \varphi_{x_1 x_2}) - \frac{m}{2}\omega^2 & \frac{1}{2}(\varphi_{x_1 y_1} + \varphi_{x_1 y_2}) \\ \varphi_{y_0 y_1} & \frac{1}{2}(\varphi_{x_1 y_1} + \varphi_{x_1 y_2}) & \frac{1}{2}(\varphi_{y_1 y_1} + \varphi_{y_1 y_2}) - \frac{m}{2}\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (23)$$

Mit Gleichung (22) muß $\xi'' = \eta'' = \zeta'' = 0$ gelten, sie liefern die Schwingungen, bei denen die x-Koordinaten der H-Kerne nach der gleichen Seite, die y-Koordinaten nach verschiedenen Seiten schwingen und das O^{--}-Ion sich nur in der x-Richtung bewegt. Außer einer Rotation

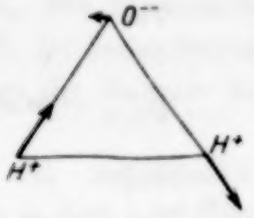


Fig. 8.

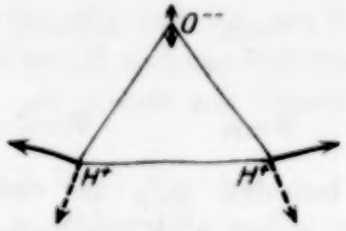


Fig. 9.

und einer Translation parallel zur x-Achse erhalten wir eine Eigenschwingung. Man sieht sofort, daß die angegebenen Bedingungen für die Bewegung der Ionen zusammen mit der Annahme, daß Impuls und Drehimpuls Null seien, zu einer Bewegung führt, bei der beide H-Kerne in den durch O^{--} gehenden Richtungen schwingen, und zwar nach verschiedenen Seiten (Fig. 8). Diese Schwingung hat ein veränderliches elektrisches Moment, sie ist aktiv.

Mit (23) muß $\xi' = \eta' = \zeta' = 0$ gelten. Die y-Koordinaten der H-Kerne schwingen nach der gleichen, die x-Koordinaten nach verschiedenen Seiten; das O^{--}-Ion schwingt in der y-Richtung. (23) liefert also die Translation in der y-Richtung und zwei eigentliche Schwingungen, die symmetrisch zur y-Achse erfolgen. Sie sind im allgemeinen beide aktiv.

Das Vorhandensein dreier aktiver Frequenzen wird durch die Erfahrung zunächst nicht bestätigt. Hettner[1]) hat nämlich alle beobachteten Frequenzen der H_2O-Molekel als Kombinationen zweier gedeutet, der Frequenzen 1600 und 3760 cm^{-1}. Wir müssen also annehmen, daß die der dritten Grundschwingung entsprechende Bande durch eine andere verdeckt ist, oder daß eine der symmetrischen Frequenzen zufällig wenig aktiv ist. Es ist dies sehr wohl möglich. Für bestimmte Werte der zweiten Ableitungen (die nahe bei den Werten liegen, die wir hier mit $r = 1{,}02 \cdot 10^{-8}$, $s = 1{,}12 \cdot 10^{-8}$ erhalten) wird nämlich das Moment der einen symmetrischen Schwingung Null.

Zur wirklichen Berechnung der Frequenzen müssen wir die zweiten Ableitungen nach den Koordinaten durch die Ableitungen nach r_1, r_2 und s ausdrücken. Die etwas mühsame Ausrechnung liefert die in der Tabelle auf S. 104 angegebenen Ausdrücke für die zweiten Ableitungen.

Dabei ist $\varphi_{r_1 r_1} = A_{11}$, $\varphi_{r_1 r_2} = A_{12}$, $\varphi_{r_1 s} = A_{01}$, $\varphi_{ss} = A_{00}$ gesetzt. Wir können jetzt die Gleichungen (20) und (21) auflösen und erhalten für die unsymmetrische Schwingung:

$$\omega^2 = \left(\frac{1}{m} + \frac{2}{M}\sin^2\frac{\gamma}{2}\right)(A_{11} - A_{12}) \tag{24}$$

und für die symmetrischen Schwingungen:

$$\omega^2 = p \pm \sqrt{p^2 - q}, \tag{25}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{\cos^2\frac{\gamma}{2}}{M}(A_{11} + A_{12}) + \frac{1}{2m}(2A_{00} + A_{11} + A_{12} + 4\sin\frac{\gamma}{2}A_{01}) \\ q &= \cos^2\frac{\gamma}{2}\left(\frac{1}{m^2} + \frac{2}{mM}\right)[2A_{00}(A_{11} + A_{12}) - 4A_{01}^2] \end{aligned}\right| \tag{26}$$

ist. Dazu kommen noch drei Nullfrequenzen.

Aus der potentiellen Energie (1) der Molekel vom H_2O-Typus folgt (α und b sind mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen eliminiert):

$$A_{00} = \frac{3e^2}{s^3},$$

$$A_{01} = -\frac{3e^2}{rs^2},$$

$$A_{11} = \left(\frac{2n-2}{r^3} + \frac{4n-13}{s^3} - \frac{3n-9}{2r^2 s}\right)e^2,$$

$$A_{12} = \left(\frac{9}{2r^2 s} - \frac{3}{s^3}\right)e^2.$$

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **1**, 345, 1920.

x_0	y_0	x_1	y_1	x_2	y_2	
$2\sin^2\frac{\gamma}{2}(A_{11}-A_{12})$	0	$\sin^2\frac{\gamma}{2}(A_{12}-A_{11})$	$\sin\frac{\gamma}{2}\cos\frac{\gamma}{2}$ $(A_{12}-A_{11})$	$\sin^2\frac{\gamma}{2}(A_{12}-A_{11})$	$\sin\frac{\gamma}{2}$ $\cos\frac{\gamma}{2}(A_{11}-A_{12})$	x_0
	$2\cos^2\frac{\gamma}{2}(A_{11}+A_{12})$	$-\sin\frac{\gamma}{2}\cos\frac{\gamma}{2}$ $(A_{11}+A_{12})$ $-2\cos\frac{\gamma}{2}A_{01}$	$-\cos^2\frac{\gamma}{2}(A_{11}+A_{12})$	$\sin\frac{\gamma}{2}\cdot\cos\frac{\gamma}{2}$ $(A_{11}+A_{12})$ $-2\cos\frac{\gamma}{2}A_{01}$	$-\cos^2\frac{\gamma}{2}(A_{11}+A_{12})$	y_0
		$A_{00}+2\sin\frac{\gamma}{2}A_{01}$ $+\sin^2\frac{\gamma}{2}A_{11}$	$A_{01}\cos\frac{\gamma}{2}$ $+A_{11}\sin\frac{\gamma}{2}\cos\frac{\gamma}{2}$	$-A_{00}-2\sin\frac{\gamma}{2}A_{01}$ $-\sin^2\frac{\gamma}{2}A_{12}$	$A_{01}\cos\frac{\gamma}{2}$ $+A_{12}\sin\frac{\gamma}{2}\cos\frac{\gamma}{2}$	x_1
			$A_{11}\cos^2\frac{\gamma}{2}$	$-A_{01}\cos\frac{\gamma}{2}$ $-A_{12}\sin\frac{\gamma}{2}\cos\frac{\gamma}{2}$	$A_{12}\cos^2\frac{y}{2}$	y_1
				$A_{00}+2\sin\frac{\gamma}{2}A_{01}$ $-\sin^2\frac{\gamma}{2}A_{11}$	$A_{01}\cos\frac{\gamma}{2}$ $+A_{11}\sin\frac{\gamma}{2}\cos\frac{\gamma}{2}$	x_2
					$A_{11}\cos^2\frac{\gamma}{2}$	y_2

Mit den oben eingeführten Werten $r = 1{,}02 \cdot 10^{-8}$, $s^* = 1{,}12 \cdot 10^{-8}$ und $n = 5$ erhalten wir für die symmetrischen Schwingungen $\nu_1 = 6100$ und $\nu_2 = 3000\,\mathrm{cm}^{-1}$, für die unsymmetrische $\nu_3 = 5800\,\mathrm{cm}^{-1}$. Daß die Werte zu groß sind, darf uns nicht wundernehmen, da wir α als konstant ansehen. In Wirklichkeit nimmt aber die Polarisierbarkeit ab bei weiterem Eindringen des H-Kerns; das entspricht einer schwächeren Bindung an die Gleichgewichtslage.

4. Die Schwingungen der NH_3-Molekel.

Eine Berechnuug der Schwingungsfrequenzen der NH_3-Molekel wäre sehr mühsam, wir müßten uns auch auf eine schlechte Übereinstimmung der gerechneten Frequenzen mit den beobachteten gefaßt machen. Wir wollen aber wenigstens untersuchen, wieweit in der Zahl der aktiven Schwingungen Übereinstimmung besteht. Die Angaben bei Brester[1]) liefern für ein Punktsystem vom Bau des NH_3 drei aktive Frequenzen. Die Beobachtungen von Schirkolk[2]) zeigen aber eine ganze Reihe Absorptionsmaxima, deren Wellenlängen und Wellenzahlen hier angegeben seien (starke Maxima sind fett gedruckt):

$\lambda\,(\mu)$	$\nu\,(\mathrm{cm}^{-1})$	$\lambda\,(\mu)$	$\nu\,(\mathrm{cm}^{-1})$
1,20	8330	3,49	2860
1,30	7700	3,90	2570
1,49	6700	4,92	2030
1,64	6090	5,17	1930
1,94—1,96	5100—5170	**5,95— 6,28**	1590—1680
2,22—2,28	4430—4500	**10,3 —10,8**	925— 970
2,94—3,02	3310—3400		

Die Nullinie der Banden läßt sich nicht genau angeben. Dort, wo ein Nullzweig vorhanden ist (das Gebiet starker Absorption inmitten der stärksten Banden deutet Schirkolk als Nullzweig), kommt das ganze Gebiet zwischen den Minima, die diesen Zweig begrenzen, in Betracht. Daher die großen Spielräume in obiger Tabelle. Wenn wir nun

$$\nu_1 = 970, \qquad \nu_2 = 1700, \qquad \nu_3 = 4500$$

setzen, so können wir daraus folgende Kombinationsschwingungen berechnen (Spalte 1 bis 3 der Tabelle).

Von den beobachteten Absorptionsstellen fehlt nur die ganz schwache bei 4,92. Die Intensitäten nehmen in der Reihe ν_1, $2\nu_1$, in der Reihe

[1]) C. J. Brester, l. c., S. 41.
[2]) K. Schirkolk, ZS. f. Phys. **29**, 277, 1924.

ν_2, $2\nu_2$, $3\nu_2$, $4\nu_2$, $5\nu_2$, in der Reihe ν_1, $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_2$, $\nu_1 + 3\nu_2$, $\nu_1 + 4\nu_2$ monoton ab.

	$\nu_{ber.}$	$\lambda_{ber.}$	$\lambda_{beob.}$		$\nu_{ber.}$	$\lambda_{ber.}$	$\lambda_{beob.}$
ν_1	970	10,3	10,3—10,8	$3\nu_2$	5100	1,96	1,94
ν_2	1700	5,9	5,9— 6,3	$2\nu_1 + 2\nu_2$	5340	1,87	verdeckt
$2\nu_1$	1940	5,15	5,17 (?)	$\nu_1 + \nu_3$	5470	1,83	vielleicht verdeckt
$\nu_1 + \nu_2$	2670	3,75	3,90	$\nu_1 + 3\nu_2$	6070	1,65	1,64
$3\nu_1$	2810	3,56	3,49 (?)	$\nu_2 + \nu_3$	6200	1,61	
$2\nu_1$	3400	2,94	2,94—3,02	$4\nu_2$	6800	1,47	1,49
$2\nu_1 + \nu_2$	3640	2,75	—	$\nu_1 + 4\nu_2$	7770	1,29	1,30
$\nu_1 + 2\nu_2$	4370	2,29	verdeckt	$2\nu_2 + \nu_3$	7900	1,27	—
ν_3	4500	2,22	2,24	$5\nu_2$	8500	1,18	1,20

Dieses Ergebnis, daß alle beobachteten Frequenzen sich als Kombinationen von dreien darstellen lassen, müßte man an sich mit Vorbehalt aussprechen, da die Nullinien der Banden nicht genau festliegen. Da aber drei Frequenzen gerade der Symmetrie der gerechneten NH_3-Molekel entsprechen, gewinnt das Ergebnis an Sicherheit.

Zusammenfassung. Die Frage nach der Gestalt mehratomiger Molekeln wird zurückgeführt auf die Frage nach der stabilen Gleichgewichtslage eines Systems von Punkten, zwischen denen elektrische Kräfte wirken. Die einzelnen Ionen, die die Molekel bilden, werden als im freien Zustand völlig symmetrisch betrachtet, bei der Frage ihrer Gruppierung wird die Quantentheorie nicht berücksichtigt.

Die Durchführung bei der H_2O- und H_2S-Molekel liefert ein gleichschenkliges Dreieck als Gestalt, die errechneten Ausmaße und die Energie sind mit den empirisch bekannten Eigenschaften im Einklang.

Für die N_2H-Molekel erhält man ein Tetraeder mit drei gleichschenkligen Seitenflächen. Die Zahl der Eigenfrequenzen läßt sich mit dem empirisch bekannten Absorptionsspektrum in Einklang bringen. Man kann nämlich die beobachteten Absorptionsmaxima als Kombinationen von drei Grundfrequenzen 570 cm^{-1}, 1700 cm^{-1} und 4500 cm^{-1} deuten.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Über zwei in der Quantentheorie verwendete Methoden der Störungsrechnung.

Von **J. Woltjer jr.** in Leiden.

(Eingegangen am 2. Dezember 1924.)

Kritische Entwickelung der von M. Born und W. Pauli jr. einerseits, von P. S. Epstein andererseits zur Anwendung in der Quantentheorie vorgeschlagenen Methoden der astronomischen Mechanik.

Das fundamentale Problem der astronomischen Mechanik besteht in der Lösung des kanonischen Systems von Differentialgleichungen:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial F}{\partial y_i}, \qquad \frac{dy_i}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial x_i} \qquad (i = 1, \ldots, n),$$

wo die charakteristische Funktion F entwickelbar ist nach Potenzen eines Parameters μ:

$$F = \sum_0^\infty F_p \mu^p,$$

und die Funktionen F_p für $p \geqq 1$ periodische Funktionen sind der Variablen $y_1 \ldots y_n$ mit den Perioden 2π und F_0 nur eine Funktion der $x_1, \ldots, x_n$ ist. Zur formellen Lösung dieses Problems kann man zwei Wege gehen; es ist meine Absicht, das Verhältnis der beiden korrespondierenden Methoden auseinanderzusetzen [1]).

I. Um das kanonische Gleichungssystem zu lösen, sucht man eine passend gewählte Lösung der korrespondierenden Hamilton-Jacobischen partiellen Differentialgleichung. Man entwickelt diese Lösung S nach Potenzen des Parameters μ, also:

$$S = \sum_0^\infty S_p \mu^p \Big|$$

und bestimmt die S_p durch Einsetzung in die partielle Differentialgleichung, darauf folgende Entwicklung nach μ und Einführung der

[1]) Die Darstellung beansprucht nicht etwas Neues zu geben, da die Methoden in der astronomischen Literatur schon längst ausgearbeitet sind (vgl. H. Poincaré, Les Méthodes nouvelles de la Mécanique Céleste II), doch bloß mit Bezug auf die Anwendungen in der heutigen Physik das Verhältnis zweier wichtigen Methoden zu beleuchten. M. Born und W. Pauli jr. entwickeln Methode I (ZS. f. Phys. **10**, 137, 1922); P. S. Epstein entwickelt Methode II (ZS. f. Phys. 8, 211, 1922).

Bedingung, daß jeder Koeffizient einer Potenz von μ Null sein soll. Also hat man die Gleichung [1]):

$$F\left(x_i \to \frac{\partial S}{\partial y_i},\ y_i\right) = C,$$

wo C ein willkürlicher Parameter ist; die Entwicklung nach μ gibt:

$$F_0\left(x_i \to \frac{\partial S_0}{\partial y_i}\right) + \mu \sum_{i=1}^{n} \left\{\frac{\partial F_0}{\partial x_i}\left(x_i \to \frac{\partial S_0}{\partial y_i}\right)\right\} \frac{\partial S_1}{\partial y_i} + \mu F_1\left(x_i \to \frac{\partial S_0}{\partial y_i},\ y_i\right)$$
$$+ \mu^2 [\cdots] + \cdots = C_0 + \mu C_1 + \mu^2 C_2 + \cdots,$$

wo die C_p willkürliche Parameter sind. Setzt man jeden Koeffizienten einer μ-Potenz gleich Null, so bekommt man das Gleichungssystem:

$$F_0\left(x_i \to \frac{\partial S_0}{\partial y_i}\right) = C_0$$

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial S_1}{\partial y_i} \left\{\frac{\partial F_0}{\partial x_i}\left(x_i \to \frac{\partial S_0}{\partial y_i}\right)\right\} + F_1\left(x_i \to \frac{\partial S_0}{\partial y_i},\ y_i\right) = C_1 \text{ usw.}$$

Die erste Gleichung ermöglicht die Festsetzung:

$$S_0 = \sum_{i=1}^{n} \xi_i y_i,$$

wo die ξ_i willkürliche Konstanten sind, nur unterworfen der Bedingung, daß

$$F_0(x_i \to \xi_i) = C_0;$$

da aber C_0 ein willkürlicher Parameter ist, so können wir diese Gleichung benutzen, um C_0 als Funktion der ξ_i zu definieren.

Man wählt gerade für S_0 die angegebene Funktion, weil man die Absicht hat, nach erfolgter Lösung der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung mit n Konstanten ξ_i, die kanonische Transformation auszuführen:

$$x_i = \frac{\partial S}{\partial y_i}, \qquad w_i = \frac{\partial S}{\partial \xi_i} \qquad (i = 1, \ldots, n),$$

wodurch die neuen Variablen ξ_i, w_i bestimmt werden sollen aus dem Gleichungssystem:

$$\frac{d\xi_i}{dt} = \frac{\partial F}{\partial w_i}, \qquad \frac{dw_i}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial \xi_i};$$

da aber S eine Lösung der Hamilton-Jacobischen Gleichung ist, so ist F nur Funktion der ξ_i; also sind die ξ_i Konstante und die w_i lineare Funktionen der Zeit.

[1]) Mit dem Symbol $\to$ ist einfach Substitution angedeutet.

Die Wahl der Funktion S_0 ist jetzt bedingt durch die Forderung, daß für $\mu = 0$ x_i und y_i mit ξ_i und w_i identisch sein sollen.

Die Bestimmung von S_1 folgt jetzt aus der Gleichung:

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_i \frac{\partial S_1}{\partial y_i} = F_1(x_i \to \xi_i, y_i) - C_1; \quad \nu_i = -\frac{\partial F_0}{\partial x_i}(x_i \to \xi_i).$$

Man sieht sofort ein, daß es vorteilhaft sein wird, C_1 so zu wählen, daß die Fouriersche Entwicklung auf der rechten Seite kein konstantes Glied enthält. Macht man diese Wahl für C_1, so bekommt man S_1 als eine mehrfach-periodische Funktion der y_i; mit jedem Gliede von F_1:

$$A_{r_1 \dots r_n} \begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix} \{r_1 y_1 + r_2 y_2 + \cdots + r_n y_n\}$$

korrespondiert ein Glied in S_1:

$$\pm \frac{A_{r_1 \dots r_n}}{r_1 \nu_1 + \cdots + r_n \nu_n} \begin{matrix}\sin \\ \cos\end{matrix} \{r_1 y_1 + r_2 y_2 + \cdots + r_n y_n\}.$$

So kann man formell immer weiter gehen; die Gleichungen für $S_2 \dots$ sind immer von demselben Typus; die Bestimmung der C_p erfolgt immer nach derselben Methode.

Wenn man so die Funktion S konstruiert hat, benutzt man diese Funktion für die kanonische Transformation:

$$x_i = \frac{\partial S}{\partial y_i}, \qquad w_i = \frac{\partial S}{\partial \xi_i}.$$

Die explizite Form dieser Transformation ist, wie leicht ersichtlich:

$$\left.\begin{matrix} x_i \\ y_i - w_i \end{matrix}\right\} = \text{periodische Funktion der } w_i \text{ mit Perioden } 2\pi.$$

Da aber, wie oben gezeigt ist, die ξ_i konstant und die w_i lineare Funktionen der Zeit sein sollen, so ist das Problem formell vollständig gelöst.

II. Eine zweite Methode zur Lösung des vorgelegten kanonischen Systems rührt von Delaunay her. Statt einer einzigen kanonischen Transformation, wie soeben, benutzen wir jetzt eine ganze Reihe solcher Transformationen, deren jede von einfacherem Typus ist.

Wir sondern aus F ab das konstante Glied in der Fourierentwicklung nach den y_i und diejenigen periodischen Glieder, deren Argumente Vielfache eines einzigen Arguments $r_1 y_1 + \cdots + r_n y_n$ sind; nennen wir diesen Teil von F R, so ist also R eine einfach-periodische Funktion des Arguments $r_1 y_1 + \cdots + r_n y_n$ mit der Periode 2π.

Bestimmen wir jetzt eine Funktion S als Lösung der mit R korrespondierenden Hamilton-Jacobischen Gleichung:

$$R\left(x_i \to \frac{\partial S}{\partial y_i},\ r_1 y_1 + \cdots + r_n y_n\right) = C,$$

so setze man, da R nur vom Argumente $r_1 y_1 + \cdots + r_n y_n$ abhängt:

$$S = \xi_1 y_1 + \cdots + \xi_n y_n + \Phi(r_1 y_1 + \cdots + r_n y_n),$$

wo die Funktion Φ auch die Konstanten $\xi_1 \ldots \xi_n$ enthalten kann. Die Gleichung für S geht über in:

$$R(x_i \to \xi_i + r_i \Phi',\ r_1 y_1 + \cdots + r_n y_n) = C,$$

wo Φ' die Ableitung von Φ in bezug auf ihr Argument bezeichnet. Also enthält R nur Φ', das Argument $r_1 y_1 + \cdots + r_n y_n$ und die Konstanten ξ_i. Löst man nach Φ' auf, so bekommt man im allgemeinen [1]):

$\Phi' =$ periodische Funktion von $r_1 y_1 + \cdots + r_n y_n$ mit der Periode 2π;

also ist nach erfolgter Integration auch Φ eine solche Funktion, wenn man C so gewählt hat, daß das konstante Glied in Φ' verschwindet. Machen wir jetzt die kanonische Transformation:

$$x_i = \frac{\partial S}{\partial y_i}, \qquad w_i = \frac{\partial S}{\partial \xi_i},$$

so gibt die explizite Lösung dieser Transformationsgleichungen:

$$\left.\begin{matrix} x_i \\ y_i - w_i \end{matrix}\right| = \text{einfach-periodische Funktion von } r_1 w_1 + \cdots + r_n w_n \text{ mit der Periode } 2\pi.$$

Die Differentialgleichungen für die neuen Variablen sind:

$$\frac{d\xi_i}{dt} = \frac{\partial F}{\partial w_i}, \qquad \frac{dw_i}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial \xi_i},$$

aber F enthält keine periodischen Glieder, deren Argument ein Vielfaches von $r_1 w_1 + \cdots + r_n w_n$ ist. Dem gegenüber steht, daß die Substitution der obengenannten Ausdrücke für x_i und $y_i - w_i$ in den übrigen periodischen Gliedern eine ganze Menge neuer periodischer Glieder in der Funktion F hervorruft.

Die genannte kanonische Transformation bewirkt also zweierlei mit Bezug auf die neue charakteristische Funktion: 1) periodische Glieder mit Argument $p(r_1 w_1 + \cdots + r_n w_n)$, p ganze Zahl, fehlen; 2) unendlich viele neue periodische Glieder mit anderen Argumenten sind entstanden.

Aber wenn man auch jetzt die Funktion S nach Potenzen von μ entwickelt, sind alle neuen periodischen Glieder mindestens vom zweiten

[1]) Ich unterlasse eine Besprechung der Libration.

Grade in μ [1]); also ist die charakteristische Funktion vereinfacht. Sondert man jetzt ein neues Argument aus der charakteristischen Funktion ab, so kann man wieder dasselbe machen und so alle periodischen Glieder allmählich fortschaffen, womit die Lösung des Problems leicht ersichtlich ist.

Wie vergleichen sich nun die beiden Methoden miteinander?

A. Wenn wir auch bei II. nach Potenzen von μ entwickeln, so sind beide Methoden fast identisch, denn die sukzessiven Delaunayschen Transformationen addieren sich einfach, soweit es nur um die erste Potenz von μ geht. Jedenfalls möchte in diesem Falle Methode I die Einfachheit der Darstellung beanspruchen, obgleich das Resultat in beiden Fällen dasselbe ist.

B. Wenn wir aber auf Entwicklung nach Potenzen von μ verzichten sollen, was geschieht, wenn Kommensurabilitätsbeziehungen zwischen den Größen ν_i nahe erfüllt sind, so ist es bisweilen möglich, eine Entwicklung nach Potenzen von $\sqrt{\mu}$ darzustellen; in diesem Falle ist die Delaunaysche Methode ohne weiteres anwendbar, Methode I aber nach geeigneter Abänderung.

C. Verzichten wir ganz auf jede Entwicklung nach einem Parameter, so bleibt die Delaunaysche Methode prinzipiell anwendbar, obgleich den praktischen Anwendungen manche Schwierigkeiten entgegenstehen können; der Einwand, daß in diesem Falle die neu entstehenden periodischen Glieder der charakteristischen Funktion von derselben Größenordnung wie die schon vorhandenen sein können, ist nicht stichhaltig, weil diese neuen Glieder im allgemeinen keine Kommensurabilitätsbeziehungen aufweisen werden und also durch eine neue Transformation unschädlich gemacht werden können. In diesem Falle versagt Methode I ganz.

---

[1]) Es kommt mir vor, daß Born und Pauli diesen Umstand übersehen haben und dadurch zu der unrichtigen Behauptung gekommen sind, daß die Delaunaysche Methode nicht anwendbar sein sollte auf den von Born und Brody durchgerechneten Fall der unharmonischen gekoppelten Oszillatoren. Wenn man aber diesen Punkt berücksichtigt, so versteht man, daß, wenn man bei der Anwendung beider Methoden **dieselben** Genauigkeitsansprüche stellt, die Rechnungen in beiden Fällen fast identisch werden. So braucht man z. B. auch in der Delaunayschen Methode, um die Energie zu erhalten, vollständig bis auf Glieder zweiten Grades in dem Parameter inklusive, nur die einzelnen Transformationen bis auf Glieder ersten Grades inklusive auszuarbeiten. (Über die Quantelung gestörter mechanischer Systeme von M. Born und W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **10**, 137, 1922; Über die Schwingungen eines mechanischen Systems mit endlicher Amplitude und ihrer Quantelung von M. Born und E. Brody, ZS. f. Phys. **6**, 140, 1921.)

Zum Problem der unendlich schwachen Felder in der Einsteinschen Gravitationstheorie.

Von **Kornel Lanczos** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 1. November 1924.)

Es wird die Frage behandelt, wie ein gegebenes, irgendwie gekrümmtes metrisches Feld beim Hinzufügen einer unendlich schwachen Materie modifiziert wird. Die Feldgleichungen des Problems werden aufgestellt und ihre Lösung auf einen „Greenschen Tensor" zurückgeführt. Es wird eine neue Methode entwickelt zur Lösung von tensoriellen Differentialgleichungen: die „Tensorintegralgleichungen". Dieselben stehen mit den Fredholmschen Integralgleichungen im engsten Zusammenhang.

1. Einleitung. Die Einsteinsche Gravitationstheorie gibt einen differentialgeometrischen Zusammenhang zwischen Weltmetrik und Materie. Der Riemannsche Krümmungstensor R_{ik} wird durch die Materie festgelegt, und da das Linienelement bis zu einem gewissen Grade durch den Krümmungstensor charakterisiert wird, wäre die Auffassung nahegelegt, die Materie gewissermaßen als Erzeuger des Feldes zu betrachten. Man könnte sich dann die Aufgabe stellen, den Fundamentaltensor aus der Materie heraus zu berechnen, etwa in der Weise, daß der Materietensor als Funktion des Ortes gegeben wäre. In Wirklichkeit sind aber Metrik und Materie so eng und so gleichzeitig miteinander verknüpft, daß von einer Art Ursache und Wirkung nicht die Rede sein kann. Es hätte gar keinen Sinn, die zehn Komponenten T_{ik} des Materietensors als irgendwelche Funktion von vier Koordinaten vorauszusetzen, um daraus den Maßtensor zu bestimmen, wo doch diese Komponenten erst dadurch ermöglicht werden, daß wir eine Metrik schon fertig vorliegen haben.

Wohl aber hat eine so gestellte Aufgabe einen guten Sinn, wenn es sich nicht um eine Erzeugung, sondern bloß um eine Beeinflussung des metrischen Feldes handelt, und zwar zunächst um eine unendlich schwache Beeinflussung. Denken wir uns irgend ein gegebenes metrisches Feld, in welches wir eine Materie hineintragen, dessen Welttensor überall ausgemessen und gegeben sei. Wir können jetzt fragen: Wie groß ist die eingetretene Änderung des metrischen Feldes, vorausgesetzt, daß sie so schwach bleibt, daß die Komponenten des Materietensors dadurch nun unmerklich modifiziert werden? Das so modifizierte Feld kann nun durch Überlagerung einer neuen Schicht von Materie weiter deformiert werden und so fort; es kann schließlich aus der

sukzessiven Folge von unendlich schwachen Deformationen auch eine beliebig starke Deformation entstehen. Durch dieses Verfahren einer sukzessiven Verbiegung der Weltfläche erhält erst die Aufgabe, den Maßtensor aus der Materie heraus zu bestimmen, einen rationalen Inhalt.

Die einfachste Methode einer solchen sukzessiven Bildung des Feldes besteht darin, daß wir in den Feldgleichungen:

$$R_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} R = \varkappa T_{ik}, \tag{1}$$

den Faktor $\varkappa$, der eigentlich eine universelle Konstante ist, als einen variablen Parameter betrachten, den wir von Null angefangen bis zu seinem endgültigen Wert stetig anwachsen lassen. Wir wählen also als Ausgangspunkt den materielosen Untergrund der Metrik, das ist: der euklidische Raum für die ursprünglichen Feldgleichungen, eine Pseudokugel für die kosmologischen Gleichungen. Wir betrachten dann den Maßtensor g_{ik} als Funktion von $\varkappa$ und entwickeln ihn in eine Potenzreihe, deren Koeffizienten durch Einsetzen dieser Reihen in die Feldgleichungen (1) ohne weiteres bestimmt werden können. Man sieht dann leicht ein [1]), daß sich die aufeinanderfolgenden Koeffizienten der Reihe durch je eine sukzessive Integration bis zu beliebig hoher Ordnung berechnen lassen, wenn man nur in der Lage ist, die Feldgleichungen für ein unendlich schwaches Feld zu integrieren. Diese letztere Aufgabe ist für den euklidischen Fall bereits von Einstein gelöst worden, der nichteuklidische Fall soll den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bilden.

2. Problemstellung. Die soeben skizzierte Integrationsmethode hat den empfindlichen Mangel, daß das Konvergenzgebiet der Reihenentwicklung problematisch bleibt. Es reicht möglicherweise nicht bis zu dem gewünschten $\varkappa$-Wert. Außerdem ist auch das in Wirklichkeit vorliegende, von der Natur realisierte Problem etwas anderen Charakters und kann durch diese Methode nicht bewältigt werden.

Aus wohlbekannten plausiblen Gründen werden wir zu der Annahme gedrängt, daß die metrische Struktur der Welt im großen nicht quasieuklidisch sein kann. Mag die Abweichung von der Euklidizität ihren Grund darin haben, daß die mittlere Dichte der Materie von Null verschieden ist, oder daß ein kosmologisches Glied berücksichtigt werden muß (de Sittersche Hyperbelwelt), oder daß beide Faktoren zusammenwirken (Einsteinsche Zylinderwelt): der makroskopische Charakter der Weltmetrik wird sehr wahrscheinlich von einer euklidischen Be-

[1]) Siehe hierzu meine Arbeit in der ZS. f. Phys. **18**, 7, 1923.

schaffenheit stark verschieden sein. Über diese makroskopische Basis der Metrik überlagern sich nun die Gravitationsfelder der sich bewegenden Körper und Gestirne, die einzeln für sich — abgesehen von ihrer nächsten Umgebung — das Feld nur unendlich wenig modifizieren. Uns interessiert gerade dieses unendlich schwache Zusatzfeld, welches von den sich bewegenden physikalischen Körpern erzeugt wird, während das metrische Grundfeld an und für sich selbst für große Zeiträume als praktisch unveränderlich betrachtet werden kann. Damit haben wir das Problem der vorliegenden Untersuchung in seinen Umrissen dargestellt.

Gelingt es uns andererseits, die Feldgleichungen für eine unendlich schwache Deformation zu integrieren, so haben wir damit gleichzeitig eine wünschenswerte Ergänzung zur Reihenmethode gefunden. Wird nämlich unsere obige Reihenentwicklung für irgend ein $\varkappa$ divergent, so können wir innerhalb des Konvergenzbereiches eine durch die Reihe bestimmte neue Metrik als Grundbasis wählen und um diese als Grundfläche herum eine neue Entwicklung vornehmen. Wir setzen also dann:

$$R_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} R = T_{ik} + \varkappa' T'_{ik} \qquad (2)$$

und entwickeln die g_{ik} nun nach Potenzen von $\varkappa'$. Der Konvergenzbereich dieser Reihe wird sicher über den ersten hinausragen. So können wir also — ev. unter Wiederholung des Verfahrens — die Integration der Einsteinschen Gravitationsgleichungen bis zu beliebig starken Feldern fortsetzen.

3. Die Feldgleichungen für die unendlich schwache Deformation eines gegebenen metrischen Feldes. Es soll irgend ein metrisches Feld vorliegen, dadurch charakterisiert, daß die g_{ik} als Funktion des Ortes bekannt seien. Damit ist dann auch die Massenverteilung im Felde bekannt, da wir den Krümmungstensor R_{ik} berechnen können. In dieses Feld sollen Massen hineingebracht werden, die das Feld unendlich schwach deformieren. Wir suchen nach dem Zusammenhang zwischen Deformation und deformierenden Massen. Der Maßtensor g_{ik} soll sich dabei um die unendlich kleinen Größen δg_{ik} ändern, die wir von nun an mit γ_{ik} bezeichnen wollen. γ_{ik} ist als eine Differenz von zwei Tensoren selber ein Tensor.

Da für die Materieverteilung der Krümmungstensor R_{ik} charakteristisch ist, haben wir vor allen Dingen dessen Änderung: δR_{ik} unter dem Einfluß einer Veränderung der g_{ik} um γ_{ik} zu berechnen. Wir wissen im voraus, daß δR_{ik} ein Tensor ist. Also dürfen wir zu seiner Berechnung ein beliebiges Koordinatensystem zugrunde legen, und ge-

lingt es uns, den da gefundenen Ausdruck in eine invariante Form zu bringen, so wissen wir im voraus, daß wir damit den allgemeinen Ausdruck gefunden haben. Wir werden uns zweckmäßigerweise in ein geodätisches Koordinatensystem begeben, wo also alle Klammergrößen $\left\{\begin{matrix} ik \\ l \end{matrix}\right\}$ im betrachteten Punkte verschwinden. Es soll hier außerdem g_{ik} in die orthogonale Normalform gebracht sein.

Wir sehen unmittelbar, daß das Klammerprodukt im Ausdruck von R_{ik} keine Rolle spielen kann, da es die Klammergrößen quadratisch enthält. Wir brauchen also nur die ersten zwei Glieder zu berücksichtigen:

$$R_{ik} = \frac{\partial^2 \lg \sqrt{g}}{\partial x_i \partial x_k} - \frac{\partial \left[\begin{matrix} ik \\ r \end{matrix}\right] g^{rs}}{\partial x_s} \tag{3}$$

Die Variation des ersten Gliedes ist leicht durchzuführen, sie ist nämlich:

$$\frac{\partial^2 \frac{\delta g}{g}}{\partial x_i \partial x_k},$$

und da:

$$\frac{\delta g}{g} = \gamma_{rs} g^{rs} = \gamma \tag{4}$$

ein Skalar ist, haben wir es hier mit der 2. Ableitung eines Skalars zu tun.

Im folgenden werden wir sehr oft die „tensorielle Differentiation" benötigen. Wir wollen eine solche durch das Symbol „$\mathfrak{d}$" [1]) an Stelle von „∂" andeuten. Bekanntlich gelten für diese Operation dieselben Regeln, wie für die gewöhnliche Differentiation, mit Ausnahme der Vertauschung der Reihenfolge von zwei Differentiationen, was hier nicht gestattet ist. Wir haben vielmehr anstatt Gleichheit die Regel:

$$\frac{\mathfrak{d}^2 A_i}{\mathfrak{d} x_p \mathfrak{d} x_q} = \frac{\mathfrak{d}^2 A_i}{\mathfrak{d} x_q \mathfrak{d} x_p} + R^{\alpha}_{ipq} A_{\alpha}, \tag{5}$$

wo A_i ein Vektor ist, R_{kipq} der Riemann-Christoffelsche Tensor. Ähnlich gebaute Regeln gelten auch für Tensoren höherer Ordnung. Für die tensorielle Differentiation haben wir außerdem die große Bequemlich-

[1]) Diese Bezeichnungsweise scheint mir durch ihre Anlehnung an die übliche Bezeichnungsart des gewöhnlichen Differenzierens in vielen Fällen handlicher und elastischer zu sein — besonders bei mehrfachen Differentiationen — als die Verwendung des Symbols Γ.

keit, daß der Maßtensor sich bei der Differentiation wie eine Konstante verhält — seine tensorielle Ableitung verschwindet ja identisch — und so nach Belieben unter das Differentialzeichen gebracht oder herausgeholt werden kann.

Wir sehen unmittelbar, daß in unserem Koordinatensystem $\frac{\partial^2 \gamma}{\partial x_i \partial x_k}$ mit $\frac{\partial^2 \gamma}{\partial x_i \partial x_k}$ zusammenfällt, und so haben wir für das 1. Glied die invariante Form bereits gefunden.

Die Variation des 2. Gliedes liefert:

$$-\frac{\partial \delta \begin{bmatrix} ik \\ s \end{bmatrix}}{\partial x_s} - (\delta g^{rs}) \frac{\partial}{\partial x_s} \begin{bmatrix} ik \\ r \end{bmatrix}. \tag{6}$$

Wir betrachten die beiden Terme gesondert. Der erste Term ergibt:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \gamma_{ik}}{\partial x_s^2} - \frac{\partial^2 \gamma_{is}}{\partial x_k \partial x_s} - \frac{\partial^2 \gamma_{ks}}{\partial x_i \partial x_s}\right). \tag{7}$$

Um zu einem invarianten Ausdruck zu gelangen, ersetzen wir die gewöhnliche Differentiation durch die tensorielle. Es gilt nun in unserem Koordinatensystem:

$$\frac{\partial^2 \gamma_{ik}}{\partial x_s^2} = \frac{\partial^2 \gamma_{ik}}{\partial x_r \partial x_s} g^{rs} + \gamma_{ks} \frac{\partial}{\partial x_r} \begin{bmatrix} ir \\ s \end{bmatrix} + \gamma_{is} \frac{\partial}{\partial x_r} \begin{bmatrix} kr \\ s \end{bmatrix} \tag{8}$$

$$\frac{\partial^2 \gamma_{is}}{\partial x_k \partial x_s} = \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \gamma_i^s}{\partial x_s} + \gamma_{is}\left[\frac{\partial^2 \gamma_{rs}}{\partial x_r \partial x_k} - \frac{\partial^2 \lg \sqrt{g}}{\partial x_s \partial x_k}\right] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g_{rs}}{\partial x_i \partial x_k} \gamma^{rs} \tag{9}$$

Bilden wir jetzt den Ausdruck (7), so ist der Koeffizient von γ_{is}, abgesehen vom Faktor $\frac{1}{2}$:

$$\frac{\partial^2 \lg \sqrt{g}}{\partial x_k \partial x_s} - \frac{\partial}{\partial x_r}\left(\begin{bmatrix} kr \\ s \end{bmatrix} - \frac{\partial g_{rs}}{\partial x_k}\right). \tag{10}$$

Dafür kann man aber schreiben:

$$\frac{\partial^2 \lg \sqrt{g}}{\partial x_k \partial x_s} - \frac{\partial}{\partial x_r} \begin{bmatrix} ks \\ r \end{bmatrix} = R_{ks}. \tag{11}$$

Genau so kann man mit dem Koeffizienten von γ_{ks} verfahren, und es bleibt schließlich nur noch das eine Glied übrig:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 g_{rs}}{\partial x_i \partial x_k} \gamma^{rs},$$

das wir zum 2. Term hinüberziehen.

Da drücken wir nun vor allem die δg_{ik} durch die γ_{ik} aus:

$$\delta g^{ik} = -g^{ir} g^{ks} \delta g_{rs} = -\gamma^{ik} \tag{12}$$

und haben es also mit folgendem Ausdruck zu tun:

$$\gamma^{rs}\left(\frac{\partial}{\partial x_s}\begin{bmatrix} ik \\ r \end{bmatrix} - \frac{1}{2}\frac{\partial^2 g_{rs}}{\partial x_i \partial x_k}\right). \tag{13}$$

Nun können wir aber infolge der Symmetrie des Tensors γ_{ik} den Koeffizienten von γ^{rs} und γ^{sr} vereinigen und haben dann:

$$\frac{1}{2}\gamma^{rs}\left(\frac{\partial}{\partial x_s}\begin{bmatrix} ik \\ r \end{bmatrix} + \frac{\partial}{\partial x_r}\begin{bmatrix} ik \\ s \end{bmatrix} - \frac{\partial^2 g_{rs}}{\partial x_i \partial x_k}\right). \tag{14}$$

Der in der Klammer stehende Ausdruck hat seine einfache invariante Bedeutung. Er ist nichts anderes, als der Tensor:

$$R_{irsk} + R_{krsi},$$

also — abgesehen vom Faktor 2 — der symmetrische Teil des Krümmungstensors R_{mnpq} in bezug auf den 1. und 4. (oder auch 2. und 3.) Index. Wir wollen für ihn die Bezeichnung $\bar{R}_{mqnp}$ einführen, setzen also:

$$R_{irsk} + R_{krsi} = 2\bar{R}_{ikrs}. \tag{15}$$

Dieser Tensor ist symmetrisch nicht nur im 1. wie im 2. Indexpaar, sondern bleibt auch unverändert, wenn die beiden Indexpaare vertauscht werden:

$$R_{ikmn} = R_{mnik}.$$

So ist alles beisammen, um den Tensor δR_{ik}, den wir mit ϱ_{ik} bezeichnen wollen, in invarianter Form hinzuschreiben, und wir finden beim Zusammenfassen sämtlicher Glieder:

$$2\varrho_{ik} = \Delta\gamma_{ik} - \left(\frac{\partial \chi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \chi_k}{\partial x_i}\right) + R^s_i \gamma_{sk} + R^s_k \gamma_{si} + 2\bar{R}_{ikrs}\gamma^{rs}. \quad [16]^1)$$

Dabei hat das Symbol Δ die übliche Bedeutung:

$$\Delta = g^{rs}\frac{\partial^2}{\partial x_r \partial x_s}, \tag{17}$$

---

[1]) Die drei letzten Glieder können auch in eins zusammengefaßt werden bei Einführung folgenden Tensors:

$$B_{ikmn} = R_{imnk} + R_{nk} g_{im}.$$

Dann lassen sich die Zusatzglieder der rechten Seite so schreiben:

$$2\bar{B}_{ikrs}\gamma^{rs},$$

wo $\bar{B}_{ikmn}$ den symmetrischen Teil von B_{ikmn} in bezug auf i, k bedeutet, also:

$$\bar{B}_{ikmn} = \tfrac{1}{2}(B_{ikmn} + B_{kimn}).$$

und wir haben einen Vektor χ_i eingeführt, den wir folgendermaßen definieren:

$$\chi_i = \frac{\partial \gamma_i^s}{\partial x_s} - \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma}{\partial x_i}. \tag{18}$$

Nachdem wir im Besitze von ϱ_{ik} sind, wollen wir gleich noch die vektorielle Identität, die zwischen seinen Komponenten besteht, angeben, was unmittelbar aus der Divergenzfreiheit des Tensors $R_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} R$ abgeleitet werden kann. Variieren wir die Gleichung:

$$\mathrm{div}_i T = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, T_i^s}{\partial x_s} - \frac{1}{2}\frac{\partial g_{rs}}{\partial x_i} T_p^s g^{pr} \tag{19}$$

wobei:

$$T_i^k = R_i^k - \tfrac{1}{2}\eta_i^k R \tag{20}$$

gesetzt ist (η_i^k der gemischte Einheitstensor). Wir haben zu berücksichtigen, daß sowohl g_{ik} wie T_i^k zu variieren ist. Nach einer kleinen Zwischenrechnung, die hier unterdrückt werden soll, folgt die Beziehung:

$$\frac{\partial}{\partial x_s}\delta T_i^s + \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma}{\partial x_s} R_i^s - \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma_{rs}}{\partial x_i} R^{rs} = 0. \tag{21}$$

Dabei ist nach Gleichung (20):

$$\delta T_i^k = \delta R_i^k - \tfrac{1}{2}\eta_i^k \delta R. \tag{22}$$

Wir dürfen aber nicht etwa $\delta R_i^k = \varrho_i^k$ setzen. Vielmehr haben wir:

$$\delta R_i^k = \delta(R_{is} g^{ks}) = g^{ks}\delta R_{is} + R_{is}\delta g^{ks} = \varrho_i^k - R_i^s \gamma_s^k. \tag{23}$$

Es ist also:

$$\delta T_i^k = \varrho_i^k - R_{is}\gamma^{ks} - \tfrac{1}{2}\eta_i^k(\varrho - R_{rs}\gamma^{rs}). \tag{24}$$

Setzen wir diesen Ausdruck in (21) ein, so resultiert schließlich:

$$\frac{\partial}{\partial x_s}\left(\varrho_i^s - \frac{1}{2}\eta_i^s \varrho\right) = \frac{1}{2}\gamma^{rs}\left(\frac{\partial R_{ir}}{\partial x_s} + \frac{\partial R_{is}}{\partial x_r} - \frac{\partial R_{rs}}{\partial x_i}\right) + R_i^s \chi_s. \tag{25}$$

Diese Identität kann man auch an Hand einer etwas mühsamen Rechnung unmittelbar aus der Gleichung (16) ableiten, wenn man nämlich ϱ_i^s nach x_s tensoriell differenziert und dann entsprechende Vertauschungen in der Reihenfolge der Differentiation vornimmt, unter Berücksichtigung der hierfür geltenden Regeln.

Wir kommen nun zur Aufgabe, die Veränderung des Krümmungstensors mit der Veränderung des Materietensors in Zusammenhang zu bringen. Dabei tritt uns eine eigenartige Schwierigkeit entgegen, die im Wesen des Problems zu liegen scheint. Es ist nicht möglich, die zusätzliche Materie von der schon vorhandenen in einer invariant

eindeutigen Weise zu trennen. Es liegt dies daran, daß nicht nur der Materietensor variiert werden muß, sondern auch der Maßtensor selber. Bilden wir daher die Variation des Materietensors, so kommen wir zu ganz verschiedenen Tensoren, je nachdem, ob wir z. B. die kovarianten, kontravarianten oder gemischten Komponenten zum Ausgangspunkt wählen. Allerdings besteht diese Mehrdeutigkeit nur in solchen Punkten, wo im Grundfeld eine Materie vorhanden ist, während im leeren Raum die Unbestimmtheit verschwindet. Da nun die ins Feld hineingebrachte Materie jedenfalls in den leeren Raum eingebettet sein wird, scheint die Schwierigkeit praktisch belanglos zu sein. Es ist aber ein Irrtum, zu glauben, daß wir in das Feld eine Materie hineinbringen können, ohne dadurch zugleich das ganze schon vorhandene Massenfeld zu modifizieren. Es wird ja der Maßtensor überall im ganzen Feld geändert, und würden wir z. B. annehmen, daß die kovarianten Komponenten des Materietensors unverändert bleiben, so würden sich die kontravarianten ändern und so fort. Diese eigenartige „Fernwirkung" der Materie (eine Art „Influenz") kann sogar offenbar über die eigene Mächtigkeit hinausgehen, wenn nur im betreffenden beeinflußten Gebiet eine genügend starke Riemannsche Krümmung (Massendichte) des Grundfeldes vorhanden ist. Es bestehen eben infolge der Divergenzgleichung integrale Zusammenhänge zwischen der gesamten Materie, wodurch es unmöglich wird, ein Teilgebiet für sich herauszusondern.

Die mathematische Entwicklung zeigt, daß die einfachste und natürlichste Charakterisierung der Zusatzmaterie auf Grund der gemischten Komponenten T_i^k gegeben werden kann. Variieren wir die Gleichung:

$$R_i^k = T_i^k - \tfrac{1}{2}\eta_i^k T \tag{20'}$$

(wir haben den üblichen Faktor $\varkappa = 1$ gesetzt, was der Wahl einer natürlichen Masseneinheit entspricht), so finden wir unter Berücksichtigung von (23):

$$\varrho^k - R_{is}\gamma^{ks} = \delta T_i^k - \tfrac{1}{2}\eta_i^k \delta T. \tag{26}$$

Setzen wir vorübergehend:

$$\delta T_i^k = \bar{\tau}_i^k,$$

und ziehen den Index k herunter, so wird:

$$\varrho_{ik} - R_i^s \gamma_{ks} = \bar{\tau}_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik}\bar{\tau}. \tag{27}$$

Wir erkennen, daß der Tensor $\bar{\tau}_{ik}$ merkwürdigerweise nicht symmetrisch ist. Wir benötigen aber nur seinen symmetrischen Teil, indem wir die Indizes vertauschen und das arithmetische Mittel nehmen. Den so

gewonnenen symmetrischen Tensor wollen wir als Materietensor des unendlich schwachen Zusatzfeldes betrachten und ihn mit τ_{ik} bezeichnen:

$$\tau_{ik} = \tfrac{1}{2}(\bar{\tau}_{ik} + \bar{\tau}_{ki}).$$

Es ist also:

$$\varrho_{ik} - \tfrac{1}{2}(K_i^s \gamma_{ks} + K_k^s \gamma_{is}) = \tau_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} \tau, \tag{28}$$

und wenn wir noch den für ϱ_{ik} gefundenen Ausdruck (16) einsetzen, so sehen wir, daß sich die mitteren Glieder wegheben, und übrig bleibt folgende Beziehung:

$$\Delta \gamma_{ik} - \left(\frac{\partial \chi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \chi_k}{\partial x_i}\right) + 2 \bar{R}_{iksr} \gamma^{rs} = 2(\tau_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} \tau). \tag{29}$$

Ist das Grundfeld euklidisch, so fällt der den Riemann-Christoffelschen Krümmungstensor enthaltende Term auf der linken Seite fort, und die Gleichungen gehen in die aus der Theorie der unendlich schwachen quasieuklidischen Felder her bekannte Form über. Das ist aber auch der einzige Fall, wo der 3. Term in allen seinen Komponenten verschwindet.

Es ist bemerkenswert, daß die Gleichungen (29) auch im Fall der kosmologischen Gleichungen unverändert bestehen bleiben. Der ganze Unterschied ist nämlich dann, daß auf der linken Seite der Gleichung (20′) noch ein Glied $\lambda \eta_i^k$ additiv hinzukommt. Da aber λ konstant ist, wird die Variation durch dieses Glied nicht beeinflußt.

4. Einführung eines natürlichen Koordinatensystems. Die Feldgleichungen (29) stellen die deformierenden Massen τ_{ik} dar als Funktion der Deformation des Feldes. Man kann umgekehrt die Aufgabe stellen, die Veränderung des Feldes — also die γ_{ik} — aus den überlagerten Massen τ_{ik} zu bestimmen. Die rechte Seite der Gleichung (29) ist dann gegeben, und wir haben es mit einem simultanen System von partiellen Differentialgleichungen 2. Ordnung für die γ_{ik} zu tun, welches gelöst werden soll.

Offenbar wird unsere Lösung nicht eindeutig sein können, da unsere Gleichungen jede beliebige Koordinatentransformation zulassen und auch auf diesem Wege ein unendlich schwaches Feld hervorgerufen werden kann. Wir brauchen ja nur zu setzen:

$$x_i' = x_i + \varepsilon f_i(x_k).$$

Ein solches durch Transformation erzeugtes Feld läßt sich nun in kovarianter Schreibweise immer in folgender Form ansetzen:

$$\gamma_{ik} = \frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}, \tag{30}$$

wo Φ_i einen beliebigen Vektor bedeutet. Man verifiziert das leicht in einem geodätischen Koordinatensystem. Es kann also unsere Lösung nur bis auf die additive Hinzufügung eines Ausdrucks von der Form (30) bestimmt sein. Tatsächlich läßt sich leicht durch direktes Einsetzen in die Feldgleichungen zeigen, daß die linke Seite durch (30) nicht verändert wird, aber nur in solchen Gebieten, wo das Grundfeld materiefrei ist (also $R_{ik} = 0$), sonst bekommen wir eine Veränderung. Das liegt daran, daß beim Vorhandensein einer Materie im Grundfeld auch die τ_{ik} durch eine Koordinatentransformation beeinflußt werden.

Die Unbestimmtheit des Koordinatensystems können wir dadurch aufheben, daß wir ein bestimmtes, durch seine Einfachheit ausgezeichnetes System zugrunde legen. Wir haben eine vektorielle Bedingung frei, und es bietet sich von selber, den Vektor:

$$\chi_i = 0 \tag{31}$$

zu setzen, ganz wie es bei den quasieuklidischen Feldern üblich ist. Soll das durch eine Koordinatentransformation erreicht werden, so haben wir folgende Gleichung zu lösen:

$$\Delta \Phi_i - R_i^s \Phi_s = \chi_i. \tag{32}$$

Wir dürfen die Bedingung (31) nur dann aufstellen, wenn diese Gleichung bei jedem beliebigen χ_i erfüllt werden kann. Diese Möglichkeit wollen wir voraussetzen. Dann sehen wir, daß unser Koordinatensystem jetzt eindeutig festgelegt ist. Denn die homogene Gleichung (32) mit $\chi_i = 0$ hat dann keine von Null verschiedene Lösung, angenommen, daß Φ_i am Rande des betrachteten Gebietes verschwinden soll (etwa dadurch, daß wir dort den g_{ik} bestimmte Werte vorschreiben).

Im neuen Koordinatensystem erscheinen unsere Feldgleichungen in folgender vereinfachter Gestalt:

$$\Delta \gamma_{ik} + 2 \bar{R}_{ikrs} \gamma^{rs} = 2 (\tau_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} \tau). \tag{33}$$

Wir wollen diese Gleichungen als „verkürzte Feldgleichungen" bezeichnen. Es erhebt sich die Frage, ob, wenn wir die verkürzten Gleichungen gelöst haben, damit andererseits auch die Lösung der ursprünglichen Gleichungen gesichert ist? Das ist dann und nur dann der Fall, wenn der aus der Lösung zu berechnende Vektor χ_i sich als Null ergibt. Nun besteht zwischen den zehn Komponenten der ursprünglichen Feldgleichungen eine vektorielle Identität, nämlich die Divergenzbedingung, welche wir bereits bei der Berechnung von ϱ_{ik} entwickelt haben [Gleichung (25)]. Für die verkürzten Feldgleichungen besteht eine solche

Identität nicht. Bilden wir hier dieselbe Operation, so bekommen wir statt Null den Ausdruck:

$$\frac{\partial}{\partial x_s}\left(\frac{\partial \chi_i}{\partial x_r}+\frac{\partial \chi_r}{\partial x_i}\right)g^{rs}-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(2\frac{\partial \Phi^s}{\partial x_s}\right).$$

Ist nun die Materie τ_{ik} so gegeben, daß sie die Divergenzbedingung befriedigt [und das muß ja vorausgesetzt werden, damit die Gleichungen (29) überhaupt eine Lösung haben], so muß offenbar dieser Vektor verschwinden. Wir haben also dann unter Berücksichtigung der Regel (5) für die Vertauschung der Differentation:

$$\Delta \chi_i - R_i^s \chi_s = 0. \tag{34}$$

Diese Gleichung hat aber, wie wir sagten, keine von Null verschiedene reguläre Lösung, wenn χ_i am Rande verschwindet. Wir sehen also, daß, falls die Verkürzung überhaupt gestattet ist, die Lösung der verkürzten Gleichungen zugleich die Lösung der ursprünglichen Gleichungen ergibt, angenommen, daß die als stetig vorausgesetzte Materie überall die Divergenzbedingung befriedigt und daß außerdem der aus der Lösung zu berechnende Vektor χ_i am Rande des Gebietes verschwindet.

5. Lösung der verkürzten Feldgleichungen durch einen Greenschen Tensor. Wir können uns nunmehr auf die Behandlung der Gleichungen (33) beschränken und wollen deren linke Seite der Kürze halber mit $E(\gamma_{ik})$ bezeichnen:

$$E(\gamma_{ik}) = \Delta \gamma_{ik} + 2 R_{iksr}\gamma^{rs}. \tag{35}$$

Wir denken uns einen Hilfstensor U_{ik} gegeben, der die homogene Gleichung:

$$E(U_{ik}) = 0 \tag{36}$$

befriedigen soll, und bilden jetzt den Skalar:

$$U^{rs}E(\gamma_{rs}) - \gamma^{rs}E(U_{rs}). \tag{37}$$

Wir sagten schon, daß der Tensor R_{iksr} in bezug auf eine Vertauschung von (i, k) mit (r, s) unverändert bleibt, und erkennen daran, daß bei der Produktbildung die γ- und U-Größen in diesem Glied vertauscht werden können und darum aus der Differenz herausfallen. Es bleibt also:

$$U^{rs}E(\gamma_{rs}) - \gamma^{rs}E(U_{rs}) = U^{rs}\Delta\gamma_{rs} - \gamma^{rs}\Delta U_{rs}. \tag{38}$$

Nun nehmen wir eine partielle Integration vor, indem wir schreiben:

$$U^{rs}\frac{\partial^2 \gamma_{rs}}{\partial x_p \partial x_q}g^{pq} = \frac{\partial}{\partial x_p}\left(U^{rs}\frac{\partial \gamma_{rs}}{\partial x_q}g^{pq}\right) - \frac{\partial U^{rs}}{\partial x_p}\frac{\partial \gamma_{rs}}{\partial x_p}g^{pq}. \tag{39}$$

Bei der Differenzbildung fällt aber der 2. Term wieder heraus, weil auch hier U und γ vertauschbar sind. Was also übrig bleibt, ist:

$$U^{rs}E(\gamma_{rs}) - \gamma^{rs}E(U_{rs}) = \frac{\partial \lambda^s}{\partial x_s} = \operatorname{div}\lambda, \tag{40}$$

wenn wir setzen:

$$\lambda_i = U^{rs}\frac{\partial \gamma_{rs}}{\partial x_i} - \gamma^{rs}\frac{\partial U_{rs}}{\partial x_i}. \tag{41}$$

Wir wissen aber, daß die Divergenz eines Vektors ohne weiteres die Anwendung des Gaußschen Integralsatzes zuläßt, wenn wir mit dem Volumelement dv multipliziert über ein gewisses Volumen integrieren. Die Durchführung der entsprechenden Transformation ergibt die Gleichung:

$$\int\left(U^{rs}\frac{\partial \gamma_{rs}}{\partial \nu} - \gamma^{rs}\frac{\partial U_{rs}}{\partial \nu}\right)df = \int U^{rs}\psi_{rs}\,dv. \tag{42}$$

Die Integration linker Hand ist über die Berandungsfläche des Integrationsgebietes zu erstrecken, wobei die Normale nach innen gerichtet sei. Die „Ableitung nach der Normale" bedeutet folgende skalare Operation:

$$\frac{\partial}{\partial \nu} = \nu^s\frac{\partial}{\partial x_s}. \tag{43}$$

und schließlich haben wir gesetzt:

$$-2\left(\tau_{ik} - \tfrac{1}{2}g_{ik}\tau\right) = \psi_{ik}. \tag{44}$$

Die fundamentale Relation (42), zu der wir gelangt sind, stellt eine vollständige Analogie dar zu den bekannten Greenschen Sätzen der Potentialtheorie. Wir können uns im weiteren Fortschreiten zur Lösung unserer Differentialgleichung eng an die dort üblichen Entwicklungen anschließen. Der charakteristische Unterschied ist nur, daß als Hilfsfunktion hier nicht ein Skalar, sondern ein Tensor auftritt. Wir werden dementsprechend hier nicht von einer „Greenschen Funktion", sondern von einem „Greenschen Tensor" zu reden haben.

Für die bisherigen allgemeinen Darlegungen war es noch ganz gleichgültig, ob das Linienelement einen positiv-definiten Charakter hat oder nicht. Von hier ab verzweigen sich aber die beiden Möglichkeiten, da die Beschaffenheit der Greenschen Funktion in dem einen und andern Fall wesentlich verschieden ist. Wir wollen unser Augenmerk vorerst auf den mathematisch-klassischen und natürlichen Fall eines rein elliptischen Linienelementes richten. Physikalisch gehören hierher die statischen oder quasistatischen Vorgänge, bei denen von der 4. Koordinate abgesehen werden kann.

Hier können wir der Tensorfunktion U_{ik} außer Erfüllung der Gleichung (36) noch folgende Eigenschaften vorschreiben. Sie soll am Rande des Gebietes verschwinden. Sie soll überall eindeutig und regulär sein, mit Ausnahme eines einzigen Punktes, den wir kurz mit σ bezeichnen wollen. In diesem Punkt soll die Funktion so unendlich werden, wie

$1/r$ im 3-dimensionalen, $1/r^2$ im 4-dimensionalen Raum (im allgemeinen, wie $1/r^{n-2}$ im n-dimensionalen Raum).

Haben wir einen solchen Tensor, so wird offenbar das Oberflächenintegral

$$-\int \frac{\partial U_{ik}}{\partial \nu} df, \tag{45}$$

erstreckt über eine unendlich kleine, den Punkt σ umgebende Kugel, einem endlichen Grenzwert zustreben. Wir wollen ihn den „Poltensor" der Funktion U_{ik} nennen und vorübergehend mit α_{ik} bezeichnen. Diesen Tensor legen wir folgendermaßen fest. Seine kontravarianten Komponenten seien alle Null, mit Ausnahme einer einzigen, z. B. α^{mn}, die $= 1$ sein soll. Indem wir nun alle (m, n) durchkombinieren, bekommen wir eine ganze Reihe von Größen, die alle zur Funktion U_{ik} gehören, und von denen wir, in bezug auf (m, n) zusammengefaßt, leicht erkennen können, daß sie sich bei einer im Punkt σ vorgenommenen Koordinatentransformation so verhalten, wie die kovarianten Komponenten eines Tensors. Das so entstandene Gebilde nennen wir in seiner Gesamtheit einen „Greenschen Tensor" und bezeichnen ihn folgendermaßen:

$$G_{mn}(\sigma, s)_{ik}. \tag{46}$$

Das bedeutet folgendes. Der Greensche Tensor hängt von zwei Punkten des Gebietes ab: vom fixen Punkt σ und vom variablen Punkt s, und zwar von beiden Punkten tensoriell. Bei einer Transformation im Punkt σ transformieren sich seine Komponenten (m, n) kovariant, während (i, k) unverändert bleiben. Bei einer Transformation im Punkt s transformieren sich seine Komponenten (i, k) kovariant, während (m, n) unverändert bleiben [1]).

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Bei der Abfassung dieser Arbeit habe ich leider die bereits vorhandene mathematische Literatur nicht genügend berücksichtigt. Ich möchte darum an dieser Stelle darauf hinweisen, daß bereits Hilbert in seinen grundlegenden Abhandlungen über Integralgleichungen (in einem Band zusammengefaßt erschienen bei Teubner 1912) den „Greenschen Tensor" zur Lösung von simultanen Differentialgleichungen angewandt hat. (S. 206—212, vgl. auch das zum Überblick über die Theorie der Integralgleichungen vorzüglich geeignete Buch von Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, S. 316, Springer, 1924.) Es handelt sich bei ihm naturgemäß nur um euklidische Bereiche. Der in obigem gegebene Aufbau dürfte dem Gedankengang des theoretisch interessierten Physikers näher stehen. Auch wird erst bei der kovarianten Einführung der wahre tensorielle Charakter des Greenschen Tensors ins richtige Licht gerückt. Solange wir uns nur auf rechtwinklige Koordinaten des euklidischen Raumes und ihre linearen Transformationen beschränken, brauchen die Indizes links und rechts von der Klammer nicht geschieden zu werden, da sich

Betrachten wir nun zwei Greensche Tensoren, die etwa zu den Fixpunkten σ_1 und σ_2 gehören mögen. Bilden wir die Operation (37), wobei wir γ_{ik} durch den zweiten Greenschen Tensor ersetzen. Die Gaußsche Transformation führt dann auf Gleichung (42), wobei aber jetzt $\psi_{ik} = 0$ gesetzt werden muß. Das Oberflächenintegral ist dann offenbar nur über je eine, die beiden singulären Punkte σ_1 bzw. σ_2 umschließende unendlich kleine Kugel zu erstrecken, und wir gelangen zur folgenden fundamentalen Beziehung:

$$G_{mn}(\sigma, s)_{ik} = G_{ik}(s, \sigma)_{mn}. \tag{47}$$

Fixer Punkt und variabler Punkt sind also miteinander vertauschbar (analog, wie bei der Greenschen Funktion), wobei auch die entsprechenden Komponenten vertauscht werden müssen. Wir nennen das die „Symmetrieeigenschaft" des Greenschen Tensors.

Mit Hilfe des Greenschen Tensors läßt sich die Differentialgleichung (33) durch eine bloße Integration lösen. Denn setzen wir für die Funktion U_{ik} den Greenschen Tensor in die Gleichung (42) ein, so kommen wir, genau nach demselben Schema wie in der Potentialtheorie, zu folgender Formel:

$$\gamma_{ik}(s) = \int \psi^{mn}(\sigma)\, G_{mn}(\sigma, s)_{ik}\, dv + \int \gamma^{mn}(\sigma)\, \frac{\partial G_{mn}(\sigma, s)_{ik}}{\partial \nu}\, df. \tag{48}$$

Das erste Integral ist über das ganze Volumen, das zweite über die Berandung des Gebietes zu erstrecken.

Damit ist die Aufgabe gelöst, die Deformation des Feldes: γ_{ik} bei gegebenen deformierenden Massen τ_{ik} und gegebenen Randwerten γ_{ik} zu bestimmen [1]). Handelt es sich um ein randlos geschlossenes Gebiet, so fällt das Randintegral weg, und es ist dann die Deformation des Feldes aus den deformierenden Massen allein quellenmäßig dargestellt. Der zur

---

dann beide Punkte s und σ gleichmäßig transformieren. Es könnte dann den Anschein haben, als würde es sich beim Greenschen Tensor um einen Tensor $2m$ter Ordnung handeln, während er in Wirklichkeit ein Tensor $m$ter Ordnung ist, der aber von zwei Punkten des Gebietes auf gleicher Weise tensoriell abhängt. Bei dem von Hilbert gewählten Beispiel eines vektoriellen Systems von Differentialgleichungen handelt es sich demgemäß um einen „Greenschen Vektor" und nicht um einen „Greenschen Tensor" (das Wort „Tensor" hier im üblichen Sinne als Tensor zweiten Grades gebraucht). Der charakteristische Unterschied macht sich erst bei der invarianten tensoranalytischen Darstellung bemerkbar.

[1]) Weder die Materie noch die Randwerte dürfen frei vorgeschrieben werden, wenn die verkürzten Feldgleichungen zugleich die Lösung der vollständigen ergeben sollen. Es muß einerseits die Divergenzbedingung erfüllt sein, andererseits die Randbedingung $\chi_i = 0$.

Lösung gebrauchte Greensche Tensor wird einzig durch die metrische Beschaffenheit des gegebenen Grundfeldes und dessen Berandung bestimmt.

6. Einführung der Tensorintegralgleichungen. Zurückführung derselben auf eine Fredholmsche Integralgleichung. Die integrale Darstellungsform des Tensors γ_{ik} im Sinne der Gleichung (48) gibt uns Veranlassung zur Einführung von linearen Integralgleichungen tensorieller Art, die mit der Lösung linearer partieller Differentialgleichungssysteme für Tensorfunktionen im selben Zusammenhang stehen, wie die skalaren Fredholmschen Integralgleichungen mit der Lösung skalarer linearer partieller Differentialgleichungen.

Es sei eine Tensorfunktion φ_{ik} gesucht, die folgender Gleichung genügt:

$$\varphi_{ik}(s) - \lambda \int \varphi^{m\,n}(\sigma)\, K_{m\,n}(\sigma, s)_{ik}\, d\sigma = f_{ik}(s) \qquad (49)$$

($d\sigma$ = Volumelement), wobei $f_{ik}(s)$ eine gegebene Funktion sei[1]). Beim identischen Verschwinden von $f_{ik}(s)$ sprechen wir auch hier von einer „homogenen Integralgleichung". Die Funktion $K_{m\,n}(\sigma, s)_{ik}$ heiße der „Kern" der Integralgleichung. Seine Beschaffenheit ist nach den vorangegangenen Entwicklungen klar. Er hängt tensoriell ab von den beiden Punkten σ und s und verändert sich kovariant in den Komponenten i, k, wenn im Punkt s transformiert wird, desgleichen in den Komponenten m, n, wenn in σ transformiert wird. Wir lesen den Gleichungen ohne weiteres ihre vollständige Invarianz gegenüber beliebigen Transformationen ab. Transformiert man im Punkt σ, so bleiben die einzelnen Gleichungen unverändert infolge der Summation über m, n; transformiert man im Punkt s, so transformieren sich beide Seiten des Systems kovariant in i, k.

Infolge der freien Wahl des Koordinatensystems können wir in jedem einzelnen Punkt Cartesische Koordinaten eingeführt denken[2]); dann unter-

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Eine gefälligere Schreibweise erhält man, wenn man unter dem Integralzeichen den Kern als ersten Faktor wählt. In dieser Form habe ich die Gleichungen in einer demnächst in den „Mathematischen Annalen" erscheinenden Abhandlung „Über tensorielle Integralgleichungen" angesetzt. Für die vorliegende Arbeit wäre die Umstellung zu mühsam gewesen und ist darum unterblieben.

[2]) Es ist selbstverständlich nicht möglich, ein nichteuklidisches Linienelement durch eine Transformation $x_i' = f_i(x_k)$ in einem endlichen Gebiet auf die euklidische Form zu bringen. Wohl aber ist das möglich durch eine Transformation der Differentiale dx_i. Setzen wir $dx_i = a_{is}\, d\xi_s$, so können wir in einem beliebigen Bereich das Linienelement in der Form: $ds^2 = \sum_{(s)} (d\xi_s)^2$ transformieren, wobei die a_{is} sogar im ganzen Gebiet stetig sein können. Die nichteuklidische Beschaffenheit dieses Linienelements macht sich jetzt dadurch bemerkbar, daß die $d\xi_i$ keine vollständigen Differentiale mehr sind, daß also nicht

scheiden sich die kontravarianten Komponenten nicht von den kovarianten, und die Gleichung (49) kann auch in folgender Form hingeschrieben werden:

$$\varphi_{ik}(s) - \lambda \int \varphi_{mn}(\sigma)\, K_{mn}(\sigma, s)_{ik}\, d\sigma = f_{ik}(s). \qquad (50)$$

Die Behandlung einer solchen tensoriellen Integralgleichung läßt sich nun nicht nur in voller Analogie zu den Fredholmschen Methoden verfolgen, sondern wir können sogar das ganze Gleichungssystem direkt als eine einzige Fredholmsche Integralgleichung auffassen, und zwar auf Grund folgender einfacher Überlegung. Die Methoden zur Lösung einer Integralgleichung beruhen bekanntlich darauf, daß man das Integral durch eine Summe ersetzt und dann die Zahl der Summanden ins Unendliche wachsen läßt. Denken wir uns das ganze Gebiet der Integration in so viel Zellen gleichen Volumens zerlegt, daß man praktisch das Integral durch die Summation über diese Zellen ersetzen kann. Die Längeneinheit sei der Einfachheit halber so gewählt, daß das Volumen jeder dieser Zellen $= 1$ sei. Jede Zelle kann durch ein System von vier (im allgemeinen n) ganzen Zahlen charakterisiert werden. Wir haben zu summieren einerseits über die Gesamtheit aller Zellen, andererseits aber noch zu jeder Zelle gehörig über die ganzen Zahlen m und n. Es ist offenbar so, als würden wir uns in einen $4 + 2 = 6$-dimensionalen Raum begeben und Zellen bilden, die außer den früheren vier Zahlen noch durch die beiden Zahlen m und n charakterisiert sind. Dann haben wir nur noch eine einfache Summe zu bilden über die Gesamtheit aller Zellen.

Wir ergänzen also unser n-dimensionales Gebiet zu einem $n + 2$-dimensionalen, so daß ein Punkt $\bar{s}$ dieses erweiterten Gebietes außer den früheren Koordinaten noch etwa durch x und y charakterisiert sei. Der Variabilitätsbereich der letzteren Koordinaten sei beschränkt zwischen Null und n. Wir ordnen dann diesem Punkte $\bar{s} = (s, x, y)$ folgenden Funktionswert $\varphi(\bar{s})$ zu. Wenn x zwischen die ganzen Zahlen $i - 1$ und i, y zwischen die ganzen Zahlen $k - 1$ und k fällt, so sei:

$$\varphi(\bar{s}) = \varphi_{ik}(s).$$

Ebenso sei:

$$f(\bar{s}) = f_{ik}(s).$$

$(d\xi_i) = d(\xi_i)$ gesetzt werden darf. Da in der Integralgleichung (49) keine Differentiationen vorkommen, ist dieser Umstand offenbar belanglos. Wir eliminieren also auf diese Weise gewissermaßen die nichteuklidische Beschaffenheit des Linienelements aus unserer Integralgleichung und erhalten nach Ausführung der Transformation einen neuen Kern $K_{mn}(\sigma, s)_{ik}$ und eine neue Funktion $f_{ik}(s)$ und $\varphi_{ik}(s)$, die nunmehr zu einer tensoriellen Integralgleichung eines rein euklidischen Gebietes mit rechtwinkligen Koordinaten gehören.

Wenn wir außerdem einen zweiten Punkt σ in Betracht ziehen, dessen x zwischen $m-1$ und m, y zwischen $n-1$ und n fallen möge, so ordnen wir den beiden Punkten s und σ folgenden Kernwert $K(\sigma, s)$ zu:

$$K(\sigma, s) = K_{m\,n}(\sigma, s)_{ik}.$$

Wir erkennen, daß wir unsere Integralgleichung (50) in diesem $n+2$-dimensionalen Raume durch folgende Fredholmsche Integralgleichung ersetzen können:

$$\varphi(s) - \lambda \int \varphi(\sigma)\, K(\sigma, s)\, d\sigma = f(s). \qquad (51)$$

In der Tat läßt sich die Integration über die treppenartig aufgebauten Stücke der Funktionen φ und K in der $n+1$ten und $n+2$ten Dimension durch eine bloße Summe ersetzen, und wir kommen genau zu unserer früheren Gleichung (50) zurück.

Es läßt sich also eine Tensorintegralgleichung 2. Ordnung eines n-dimensionalen Riemannschen Raumes zurückführen auf eine einzige skalare Fredholmsche Integralgleichung in einem $n+2$-dimensionalen euklidischen Raume[1]).

Allerdings sind Kern und Funktion dieser Fredholmschen Integralgleichung nicht mehr stetig, sie weisen vielmehr in der $n+1$ten und $n+2$ten Dimension treppenartige Unstetigkeiten auf. Diese Unstetigkeiten können im Kern dadurch aufgehoben werden, daß man zwischen je zwei benachbarte Treppenstufen auf einer beliebig kleinen Strecke ε einen linearen Anstieg mit endlicher Tangente einschaltet. Entsprechend modifiziert man auch die Funktion $f(s)$. Wir sehen dann leicht ein, daß die durch einen solchen stetigen Kern und Quellenfunktion definierte, nunmehr ebenfalls stetig gewordene Funktion $\varphi(s)$ nur beliebig wenig von $\varphi_{ik}(s)$ abweicht, abgesehen von dem beliebig schmalen Bereich ε um die ganzzahligen Stellen $x = i$, $y = k$ herum. Die Unstetigkeiten unserer Integralgleichung können also bis zu einer beliebigen Genauigkeit eliminiert werden.

So steht uns also in der Theorie der linearen Integralgleichungen ein mächtiges Hilfsmittel zur Verfügung, das für die Zwecke der Tensordifferentialrechnung fruchtbar gemacht werden kann. Aus den von der Theorie der skalaren Integralgleichungen her bekannten Sätzen lassen

[1]) Man kann ganz analog auch „vektorielle Integralgleichungen" bilden, die dann aquivalent sind einer Fredholmschen Integralgleichung in $n+1$ Dimensionen. Zu einer solchen führt z. B. die Behandlung der Gleichung (32). Ebenso steht einer beliebigen Vermehrung der Indizes nichts im Wege, so daß sich nach demselben Verfahren tensorielle Integralgleichungen beliebig hoher — etwa $m$ter — Ordnung konstruieren lassen, die dann durch eine einzige skalare Integralgleichung eines $n+m$-dimensionalen euklidischen Bereiches ersetzt werden können.

sich unmittelbar korrespondierende Sätze für die tensoriellen Integralgleichungen ableiten. Wenn wir z. B. den Satz haben: „Zu jedem Kern $K(\bar{\sigma}, s)$ gehört ein lösender Kern $\mathsf{K}(\bar{\sigma}, \bar{s})$, mit dessen Hilfe die gesuchte Funktion $\varphi(\bar{s})$ folgendermaßen dargestellt werden kann“:

$$\varphi(\bar{s}) = f(\bar{s}) + \lambda \int f(\bar{\sigma})\, \mathsf{K}(\bar{\sigma}, \bar{s})\, d\bar{\sigma},$$

so überträgt sich dieser Satz auf den tensoriellen Fall folgendermaßen: „Zu jedem Kern $K_{mn}(\sigma, s)_{ik}$ einer tensoriellen Integralgleichung gehört ein »lö der Kern« $\mathsf{K}_{mn}(\sigma, s)_{ik}$, mit dessen Hilfe der gesuchte Tensor $\varphi_{ik}(s)$ f[illegible]endermaßen dargestellt wird“:

$$\varphi_{ik}(s) = f_{ik}(s) + \lambda \int f^{mn}(\sigma)\, \mathsf{K}_{mn}(\sigma, s)_{ik}\, d\sigma. \tag{52}$$

Besonders wichtige Beziehungen gelten für symmetrische Kerne. Ein solcher liegt vor, wenn σ und s in der Funktion K vertauschbar sind:

$$K(\bar{\sigma}, \bar{s}) = K(\bar{s}, \bar{\sigma}).$$

Auf unseren Fall übertragen, bedeutet das folgende Bedingung:

$$K_{mn}(\sigma, s)_{ik} = K_{ik}(s, \sigma)_{mn}. \tag{53}$$

also gerade jene Beziehung, die wir beim Greenschen Tensor als dessen „Symmetrieeigenschaft“ kennengelernt hatten. Der Greensche Tensor ist also ein „symmetrischer Kern“.

Die Orthogonalitätsbeziehung zwischen zwei zu verschiedenen „Eigenwerten“ λ_μ und λ_ν gehörenden „Eigenfunktionen“ eines symmetrischen Kernes lautet jetzt wie folgt:

$$\int \overset{(\mu)}{\varphi}{}^{mn}(s)\, \overset{(\nu)}{\varphi}_{mn}(s)\, ds = 0. \tag{54}$$

Analog ist das Normierungsgesetz für die Eigenfunktionen aufgebaut:

$$\int \overset{(\mu)}{\varphi}{}^{mn}(s)\, \overset{(\nu)}{\varphi}_{mn}(s)\, ds = 1. \tag{55}$$

Die Bilinearformel entwickelt einen symmetrischen Kern nach seinen Eigenfunktionen in folgende unendliche Reihe, angenommen, daß dieselbe gleichmäßig konvergiert:

$$K_{ik}(s, \sigma)_{mn} = \sum_{(\nu)} \frac{\overset{(\nu)}{\varphi}_{ik}(s)\, \overset{(\nu)}{\varphi}_{mn}(\sigma)}{\lambda_\nu}. \tag{56}$$

Auch der zu einem symmetrischen Kern gehörende lösende Kern läßt sich in eine solche Reihe entwickeln, nämlich:

$$\mathsf{K}_{ik}(s, \sigma)_{mn} = \sum_{(\nu)} \frac{\overset{(\nu)}{\varphi}_{ik}(s)\, \overset{(\nu)}{\varphi}_{mn}(\sigma)}{\lambda - \lambda_\nu}. \tag{57}$$

Es kann auch ein beliebiger Tensor $f_{ik}(s)$, der nur gewissen allgemeinen Einschränkungen unterworfen ist, in eine konvergente, nach den Eigenfunktionen eines symmetrischen Kerns fortlaufende unendliche Reihe entwickelt werden:

$$f_{ik}(s) = \sum_{(\nu)} \alpha_\nu \overset{(\nu)}{\varphi}_{ik}(s), \tag{58}$$

wobei die α_ν Konstante sind. Insbesondere läßt sich ein beliebiger zweimal differenzierbarer Tensor, der am Rande des Gebietes verschwindet, nach den Eigenfunktionen eines Greenschen Tensors entwickeln.

Wir erkennen die ungeheure Übersichtlichkeit und Aufklärung, die durch die Methode der Integralgleichungen in ein an und für sich so schwieriges Problem, wie die Lösung eines simultanen Systems von partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung, hineingebracht wird.

7. Lösung der verkürzten Feldgleichungen durch eine Integralgleichung. Anstatt den Greenschen Tensor für den Differentialausdruck $E(\gamma_{ik})$ aufzusuchen, genügt es, das einfachere Problem zu lösen, den Greenschen Tensor für den Ausdruck $\Delta\gamma_{ik}$ zu finden. Setzen wir das voraus und bilden mit diesem Greenschen Tensor, den wir wieder mit $G_{ik}(s, \sigma)_{mn}$ bezeichnen wollen, an Stelle von U_{ik} gesetzt die Differenz (37), so erkennen wir, daß jetzt auf der rechten Seite der Gleichung (42) noch folgendes Integral hinzukommt:

$$2\int \gamma_{rs} R^{rsmn} G_{mn}(\sigma, s)_{ik}\, d\sigma, \tag{59}$$

so daß die durch Gleichung (48) gegebene Lösung jetzt folgendermaßen aussieht:

$$\gamma_{ik}(s) - 2\int \gamma^{mn}(\sigma) R_{mn}{}^{rs}(\sigma) G_{rs}(\sigma, s)_{ik}\, d\sigma = f_{ik}(s). \tag{60}$$

Es ist dabei die ganze rechte Seite der Gleichung (48), gebildet mit dem neuen Greenschen Tensor, jetzt mit $f_{ik}(s)$ bezeichnet. Wir haben hier offensichtlich eine Gleichung von der Form (49) vorliegen, mit einem $\lambda = 1$ und mit einem Kern, der folgendermaßen aufgebaut ist:

$$K_{mn}(\sigma, s)_{ik} = 2 R_{mn}{}^{rs}(\sigma) G_{rs}(\sigma, s)_{ik}. \tag{61}$$

Dieser Kern ist nun nicht mehr symmetrisch.

Unter Umständen kann die Lösung der Differentialgleichung (33) durch Zurückführung auf diese Integralgleichung mehr liefern als die Lösung mit Hilfe des Greenschen Tensors für $E(\gamma_{ik})$. Es ist dies der Fall, wenn $\lambda = 1$ zu den Eigenwerten der Integralgleichung gehört. Dann hat die Gleichung nicht mehr bei beliebigem $f_{ik}(s)$ eine Lösung, sondern nur dann, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\int f^{mn}(s) \overset{(\nu)}{\varphi}_{mn}(s)\, ds = 0, \tag{62}$$

wo $\overset{(\nu)}{\varphi_{ik}}(s)$ die zum Eigenwert $\lambda_\nu = 1$ gehörende Eigenfunktion bedeutet. Die Lösung ist aber dann offenbar nicht eindeutig, sondern nur bis auf die additive Hinzufügung von $\alpha \overset{(\nu)}{\varphi_{ik}}(s)$ bestimmt. Ein Greenscher Tensor für $E(\gamma_{ik})$ existiert aber jetzt überhaupt nicht. Denn würde er existieren, so würde eine Lösung bei beliebig verteilter Materie möglich sein, und die homogene Gleichung würde keine von Null verschiedene Lösung haben. Beides widerspricht dem Gesagten.

Es besteht auch die Möglichkeit, daß bereits für $\Delta\gamma_{ik}$ der Greensche Tensor nicht mehr existiert. Ein einfaches hierher gehörendes Beispiel ist folgendes: Denken wir uns eine Welt, deren Grundfeld überall euklidisch, aber geschlossen sei, derart, daß die Gesamtheit aller Punkte in einem Parallelepiped darstellbar sein soll, dessen je zwei parallele Seiten zusammenfallen. Der Greensche Tensor erfüllt jetzt in allen seinen Komponenten einzeln die skalare Potentialgleichung $\Delta\varphi = 0$. Für eine den singulären Punkt σ umschließende Fläche fordert dann die Definition des Greenschen Tensors, daß sei:

$$\int \frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\, df = 1,$$

während die Anwendung des Gaußschen Satzes auf den Außenraum

$$\int \frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\, df = 0$$

ergibt. Hier ist also weder eine Greensche Funktion noch ein Greenscher Tensor vorhanden. Der tiefere Grund dafür ist auch hier wieder, daß für die Verteilung der Materie (abgesehen von der Divergenzbedingung) bestimmte integrale Beziehungen vorgeschrieben sind. Solche in sich geschlossene, randlose Mannigfaltigkeiten, die für die Welt als Ganzes gerade ein besonderes Interesse verdienen, sind den allgemeinen Methoden bei Anwendung entsprechender Verfahren ebenfalls zugänglich, wobei auch diese Probleme wieder auf Integralgleichungen führen.

8. Charakter des Greenschen Tensors bei einem hyperbolischen Linienelement. Das in der Natur realisierte Linienelement ist nicht positiv-definit, sondern hat drei positive Dimensionen und eine negative. Dementsprechend sind die Differentialgleichungen der Physik nicht vom elliptischen, sondern vom hyperbolischen Typus, was einen tiefgreifenden Unterschied für die Art der Probleme und ihre Lösung mit sich bringt. Charakteristisch zeigt sich dieser Unterschied auch ausgeprägt in den verschiedenen Eigenschaften der Greenschen Funktion für die beiden Gruppen.

Beim hyperbolischen Linienelement sind die Singularitäten einfachster Art nicht punktförmige, sondern linienförmige Singularitäten. Allerdings kann dabei die Länge dieser Linien beliebig klein gewählt werden. Physikalisch gesprochen haben wir es dann mit einem „Momentanimpuls" zu tun, der von einem Punkte σ des Feldes ausgehend sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet und während einer unendlich kurzen Zeit auf Null abklingt. Eine solche Lösung der Differentialgleichung $E(U_{ik}) = 0$ modifiziert das Feld nur in einem beliebig schmalen Bereich oberhalb und unterhalb des zum Punkte σ gehörenden Nullkegels. Allerdings, um einen solchen Momentanimpuls als lösende Funktion zu gebrauchen, müssen wir die Richtung der Zeitachse umkehren, d. h. der Impuls breitet sich nicht aus, sondern kontrahiert sich mit Lichtgeschwindigkeit, was prinzipiell gleichgültig ist. In der unmittelbaren Umgebung von σ verlangen wir von U_{ik}, daß es sich so verhalten soll, wie ein retardiertes Potential. Den Poltensor können wir auch hier ganz ähnlich definieren und festlegen, wie im vorigen Falle, nur daß wir jetzt nicht über eine unendlich kleine Kugel, sondern über einen unendlich kleinen Zylinder zu integrieren haben, der die beliebig kurze Weltlinie der Singularität umschließt. So gelangen wir auch hier wieder zu einem Greenschen Tensor, mit dessen Hilfe die Gleichungen integriert werden können. Die Anwendung der Gaußschen Transformation führt auch hier wieder zur Gleichung (48), nur daß wir jetzt offenbar bloß über das beliebig schmale Gebiet oberhalb und unterhalb des zum Punkte s gehörenden Vorkegels zu integrieren haben, wo die Greensche Funktion von Null verschieden ist. Da noch durch die Länge der Singularitätslinie dividiert werden muß, erkennen wir, daß beim Grenzübergang zur Dicke Null das Volumintegral zu einem Flächenintegral degeneriert, erstreckt über den zum Punkt s gehörenden Vorkegel, während für das Randintegral ebenfalls nur die Berandung dieses Vorkegels in Frage kommt.

Die hier gegebenen allgemeinen Theoreme können erst in ihren Anwendungen ihre physikalische Bedeutung erlangen. Ein besonderes Interesse verdient dabei die Untersuchung der Verhältnisse, die eintreten, wenn man etwa die Einsteinsche Zylinderwelt oder die De Sittersche Hyperbelwelt als Grundfläche wählt. Auf diese Probleme wollen wir im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Rücksicht auf deren allgemeinen Charakter nicht weiter eingehen; sie sollen den Gegenstand einer späteren Untersuchung bilden.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, Oktober 1924.

Über die empirische Grundlage des Prinzips der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit.

Von **Hans Thirring** in Wien.

(Eingegangen am 10. Dezember 1924.)

An Hand des neueren Beobachtungsmaterials wird gezeigt, daß die Ritzsche Theorie der Lichtausbreitung unhaltbar ist und daß die astronomischen Beweise für die Unabhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit vom Bewegungszustand der Lichtquelle zu Recht bestehen.

Herr M. La Rosa hat in einer in dieser Zeitschrift unlängst erschienenen Arbeit[1]) den interessanten Versuch gemacht, eine Theorie der veränderlichen Sterne auf Grund der Ritzschen Hypothese aufzustellen, wonach die Geschwindigkeit der Lichtquelle sich der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes überlagert („ballistische Hypothese"). Bekanntlich hatte De Sitter im Jahre 1913 einen Gegenbeweis gegen die Ritzsche Theorie aus einer überzeugend einfachen Betrachtung über die Bewegung der Doppelsterne hergeleitet[2]) und einen empirischen Beweis für das Einsteinsche Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit gegeben. La Rosa behauptet nun, daß die Ausführungen von De Sitter unvollständig seien und Fälle, für die die Endfolgerung richtig sei, mit Fällen zusammenwerfe, auf die die Folgerung selbst durchaus nicht passe. Er erklärt ferner, „daß die Beobachtungen an den bekannten Doppelsternen der eventuellen Richtigkeit der ballistischen Hypothese über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes keinen Eintrag tun und um so weniger die Wahrheit des zweiten Postulates der Einsteinschen Theorie bestätigen".

Obwohl sich unterdessen De Sitter an einer anderen Stelle selbst schon zu dieser Frage geäußert hat[3]), sei es gestattet, auch hier einige aufklärende Bemerkungen zu machen und das Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit durch weitere Argumente zu erhärten.

Wenn die Bewegung der Lichtquelle sich der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen überlagert, so kann es sich bei einer ungleichförmigen Bewegung der Lichtquelle ereignen, daß später ausgesendete Wellen die

[1]) M. La Rosa, ZS. f. Phys. **21**, 333, 1924.
[2]) De Sitter, Phys. ZS. **14**, 429, 1267, 1913.
[3]) Bull. of the Astron. Institutes of the Netherlands **2**, 121, 163, 1924.

früher ausgesendeten einholen. Bei der Beobachtung eines hinreichend weit entfernten Doppelsternes könnte es also nach dieser Hypothese vorkommen, daß Lichtstrahlen, die in verschiedenen Bewegungsphasen des Sternes ausgesendet werden, gleichzeitig beim Beobachter anlangen, und dieser Umstand würde, wie La Rosa näher ausführt, eine Erklärung für die Helligkeitsschwankungen der Doppelsterne liefern können.

Wie nun De Sitter l. c. andeutet, würde dieses Nachlaufen der später ausgesendeten Wellen auch zu seiner Art Dopplereffekt höherer Ordnung Anlaß geben und diese Erscheinung wollen wir hier etwas näher ins Auge fassen.

Wir betrachten ein leuchtendes Atom, das eine beschleunigte Bewegung in der Richtung des Visionsradius ausführt. Der gewöhnliche „Geschwindigkeits"-Dopplereffekt, sagen wir in der Richtung nach Violett, kommt nun dadurch zustande, daß die später emittierten Wellen einen kürzeren Weg zurückzulegen haben. Der hier in Frage kommende „Beschleunigungs"-Dopplereffekt rührt hingegen daher, daß die später ausgesendeten Wellen nach der Ritzschen Theorie mit größerer Geschwindigkeit laufen würden.

Das Atom emittiere zwischen den Zeitmomenten t und $t + dt$ einen kohärenten Wellenzug. Die Geschwindigkeit des Atoms relativ zum Beobachter habe zur Zeit t den Wert u und zur Zeit $t + dt$ den Wert $u + du$. Bezeichnen wir den Abstand Lichtquelle—Beobachter mit Δ, so sind die Ankunftszeiten von Beginn und Ende des Wellenzuges, T und $T + dT$, gegeben durch:

$$T = t + \frac{\Delta}{c + u}, \quad T + dT = t + dt + \frac{\Delta}{c + u + du}.$$

Wir setzen Δ als sehr groß gegenüber $u\,dt$ voraus und erhalten dann aus beiden Gleichungen unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung:

$$dT = dt - \frac{\Delta\, du}{c^2}.$$

De Sitter faßte nun lediglich jene periodischen Beschleunigungen ins Auge, die ein Doppelstern während seines Umlaufes als ganzer erfährt. Die daraus resultierenden Geschwindigkeitsänderungen du während der kurzen Kohärenzzeit dt sind aber sehr gering. Um viele Zehnerpotenzen größer sind die Geschwindigkeitsänderungen, die ein einzelnes Atom infolge der Zusammenstöße nach der kinetischen Gastheorie erleidet. Da der Stoßakt geringere Zeit in Anspruch nimmt als die Emission eines

kohärenten Wellenzuges nach der klassischen Auffassung der Lichterzeugung, kann innerhalb dt die Geschwindigkeit der ungeordneten Bewegung des Atoms ihr Vorzeichen wechseln. Es wäre also schon bei Zimmertemperatur für Wasserstoff $du > 10^5\,\mathrm{cm\,sec^{-1}}$ und für Sterntemperaturen im Verhältnis der Wurzel der absoluten Temperatur höher. Es können also jedenfalls innerhalb der Kohärenzzeit Geschwindigkeitsänderungen von der Größenordnung $10^5\,\mathrm{cm\,sec^{-1}}$ und mehr vorkommen. Setzen wir für Δ die Entfernung Sonne—Erde, also $\Delta = 1{,}5 \cdot 10^{13}\,\mathrm{cm}$ und $du = \pm 10^5\,\mathrm{cm\,sec^{-1}}$, so kommt

$$dT = dt \mp \frac{1{,}5 \cdot 10^{13} \cdot 10^5}{9 \cdot 10^{20}} = dt \mp 1{,}66 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{sec}.$$

Das Vorzeichen hängt davon ab, ob die Beschleunigung in der Visionsrichtung oder entgegengesetzt erfolgt. Die Kohärenzzeit dt selbst ist von der Größenordnung $10^{-8}\,\mathrm{sec}$.

Die ballistische Hypothese führt also in ihrer konsequenten Fassung zu folgendem Resultat: Wenn ein Atom auf der Sonne während des Emissionsaktes durch einen thermischen Zusammenstoß eine Änderung der Geschwindigkeitskomponente in der Visionsrichtung erfährt, dann wird der von ihm emittierte Wellenzug von etwa 3 m Gesamtlänge auf dem Wege zur Erde zunächst auf die Länge Null zusammenschrumpfen, wird sich dann gewissermaßen überschlagen und schließlich, mit dem Hinterende voraus, auf eine Gesamtlänge von 500 km auseinandergezogen, beim irdischen Beobachter anlangen, der die Strahlung als Radiowelle von einigen Zentimetern Wellenlänge empfängt.

Die ballistische Hypothese wird also in ihrer konsequenten Fassung allein schon durch die Tatsache widerlegt, daß die Sonnenstrahlung ein sichtbares Spektrum mit scharfen Spektrallinien besitzt.

Eine inkonsequente Fassung der ballistischen Hypothese könnte die hier gezogenen Folgerungen durch die Hilfsannahmen vermeiden, daß sich nicht die Bewegung des einzelnen Atoms der Lichtgeschwindigkeit überlagert, sondern nur die mittlere Bewegung der umgebenden Gasmassen, oder daß der Emissionsprozeß eines kohärenten Wellenzuges sich in unendlich kurzer Zeit vollzieht. Für diese letztere Hypothese könnte man sogar unter Heranziehung der Quantentheorie gewisse experimentelle Argumente anführen (Starkeffekt in inhomogenen Feldern); man darf aber nicht vergessen, daß diese Annahme dem Geiste einer Feldtheorie völlig zuwiderliefe und daß man mit ihr viel mehr unanschauliche und

dem „gesunden Menschenverstand“ unbequeme Vorstellungen in Kauf nehmen würde als mit der Relativitätstheorie.

Es zeigt sich aber weiter, daß man auch unter Zuhilfenahme der eben genannten Hypothesen das ballistische Prinzip nicht aufrechterhalten kann gegenüber einer Reihe von einwandfreien astronomischen Beobachtungen. Um dies zu erweisen, wollen wir die eingangs zitierten Behauptungen La Rosas einer genaueren Kritik unterziehen.

Es sei wieder t die Zeit der Aussendung eines von einem Doppelstern emittierten Lichtstrahles, T die Zeit seiner Ankunft auf der Erde, τ die Umlaufszeit des Doppelsternes, Δ sein Abstand von der Erde, v seine Bahngeschwindigkeit, ω die zugehörige Winkelgeschwindigkeit,

$$b = \frac{v}{c} \quad \text{und} \quad K = \frac{\Delta}{c\tau}.$$

Dann gilt nach La Rosa die Entwicklung

$$T = t + \tau(K + Kb\cos\omega t - Kb^2\cos^2\omega t + Kb^3\cos^3\omega t - \dots \quad (1)$$

und bei Vernachlässigung von höheren Potenzen in v/c

$$T = t + K\tau + Kb\tau\cos\omega t. \quad (2)$$

La Rosa behauptet nun, daß bei allen jenen Doppelsternen, deren Bahnen genau genug bekannt sind, der Koeffizient Kb so klein sei, daß das Nichtauftreten des für die ballistische Hypothese charakteristischen dritten Gliedes in Gleichung (2) nichts gegen diese Hypothese beweisen kann. (Beispiel: Kb für Sirius: $5 \cdot 10^{-5}$, für α Cen: $1{,}6 \cdot 10^{-3}$, für α Aur: $4 \cdot 10^{-3}$.) Hingegen seien Doppelsterne, für die Kb einen entsprechend großen Wert annimmt, nicht genau genug bekannt, als daß man sie als Beweismaterial verwenden dürfte.

La Rosa ignoriert dabei das von De Sitter angegebene Beispiel β Aur, ein Doppelstern, für den Kb ungefähr gleich 2 wird. Seine Behauptung wird aber vollends schlagend widerlegt durch das gegenwärtig vorliegende Beobachtungsmaterial. Der soeben erschienene Third Catalogue of Spectroscopic Binary Stars, Lick Obs. Bull., No. 355 enthält ungefähr 50 Doppelsterne, für die $Kb > 1$ ist. Von diesen sind in der nachfolgenden Tabelle jene ausgewählt, für die Kb von der Größenordnung 10 und darüber ist[1]). Die hier angegebenen Sterne sind durchweg Bedeckungsveränderliche, deren Doppelsterncharakter durch

[1]) Dem Assistenten der Wiener Universitätssternwarte Herrn Dr. W. Bernheimer bin ich für seine wirksame Unterstützung bei der Auswahl des Beobachtungsmaterials zu bestem Dank verpflichtet.

übereinstimmende spektroskopische und photometrische Messungen einwandfrei erwiesen ist und deren Bahnelemente hinreichend genau bekannt sind.

Tabelle kurzperiodischer Doppelsterne.

Stern	*RZ* Cas	*WW* Aur	*S* Ant	*WU* Ma	*u* Her
R. A. 1900	2h 39m 9	6h 25m 9	9h 27m 9	9h 36m 7	17h 13m 6
Deklination	69° 13′	32° 32′	— 28° 11′	56° 25′	33° 12′
τ in Tagen	1,195 25	2,5248	0,648 338 72	0,333 639 2	2,051 02
v in km/sec { Hauptstern .	69,30	115,6	81	134	99,5
v in km/sec { Begleiter . .	—	135,1	148	188	253
Parallaxe	0″ 029	0″ 012	0″ 07	0″ 010	— 0″ 023
Δ in Lichtjahren . .	112,2	270	465	326	> 300
Kb { Hauptstern .	7,9	15	70	159	> 18
Kb { Begleiter . .	—	17,5	128	224	> 45

Aus den in der Tabelle angegebenen Werten für *Kb* und aus Fig. 3 der Arbeit von La Rosa ist zu ersehen, daß nach der ballistischen Hypothese ein irdischer Beobachter vom Hauptstern von *WU* Ma in jedem Zeitmoment Lichtstrahlen empfangen würde, die in 600 verschiedenen Bewegungsphasen ausgesendet wurden; von seinem Begleiter sogar aus 900 Bewegungsphasen; bei *S* Ant aus 300 bzw. 500 Bewegungsphasen, bei *WW* Aur aus 60 bzw. 70 usw. Es dürften daher nach Ritz und La Rosa die Linien dieser Sterne — auch abgesehen von der durch den „Beschleunigungs"-Dopplereffekt verursachten Komplikation — überhaupt nur eine konstante Verbreiterung aufweisen, während sie in Wirklichkeit eine periodische Dopplerverschiebung zeigen, deren Periode mit jener der photometrischen Messungen völlig übereinstimmt. Man braucht also gar nicht erst die von La Rosa in Zweifel gesetzte Gültigkeit der Keplerschen Gesetze für Doppelsterne annehmen, um einzusehen, daß die ballistische Hypothese sich mit den Beobachtungstatsachen nicht in Einklang bringen läßt.

Die Zahl der Beispiele ließe sich noch bedeutend vermehren, wenn man jene kurzperiodischen Doppelsterne wie *U* Oph hinzunehmen wollte, bei denen die aus Größenklasse und Spektraltype geschätzte Minimalentfernung Δ, in *Kb* eingesetzt, Werte zwischen 10 und 100 liefert.

Zu diesen hier angeführten Argumenten tritt, wie De Sitter l. c. S. 122 hervorhebt, noch ein weiteres, unabhängiges hinzu. Es sei angenommen, daß die Geschwindigkeit der Lichtquelle sich nicht mit ihrem

vollen Betrage, sondern nur mit einem Bruchteile $\varkappa$ zur Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen addiere. Also

$$c' = c + \varkappa u,$$

wobei $\varkappa$ ein echter Bruch ist. ($\varkappa = 1$ würde der Ritz-La Rosaschen Theorie entsprechen.) Dann läßt sich zeigen[1]), daß für $\varkappa \neq 0$ eine Phasenverschiebung zwischen dem spektroskopisch und dem photometrisch beobachteten Umlauf der Bedeckungsveränderlichen auftreten müßte. Und zwar ist der Winkel ε dieser Phasenverschiebung gegeben durch

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \varkappa \frac{\omega \Delta}{c}.$$

Aus den Beobachtungen an Algol und β Aur ergibt sich nun nach Zurhellen: $\varkappa < 0{,}000001$.

Man kann daher wohl sagen, daß die Tatsache der Unabhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit vom Bewegungszustand der Lichtquelle zu den am besten fundierten Ergebnissen der Physik überhaupt gehört.

[1]) Zurhellen, Astron. Nachr. **198**, 1. 1914, Nr. 4927.

Über Formverfestigung von Steinsalz im Biegungsversuch.

Von **W. Ewald** und **M. Polanyi.**

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 27. August 1924.)

Bei der Biegung von Steinsalzkristallen tritt plastische Formänderung ein, die alsbald zur Verfestigung führt. Diese hemmt nur die Weiterbiegung in der ursprünglichen Biegungsrichtung, behindert aber nicht die Rückbiegung. Eine Rückbiegung hebt die Verfestigung in der ursprünglichen Biegungsrichtung auf.

Bei seinen Untersuchungen über die Elastizität von Steinsalz weist W. Voigt[1]) darauf hin, daß die gebogenen Steinsalzprismen neben der elastischen Deformation auch noch eine plastische erleiden, daß man jedoch diese Störung beseitigen kann, indem man die Kristalle mit einer über den Meßbereich hinausgehenden Last vorbelastet. Diese Bemerkung enthält bereits die Verfestigbarkeit von Steinsalz, die später auch in bezug auf die Reißfestigkeit[2]) sowie die Torsionsdeformation[3]) festgestellt wurde.

Wir möchten hierbei betonen, daß es zweckmäßig ist, dieses Erscheinungsgebiet stets streng in zwei Teile getrennt zu halten. Man hat zu unterscheiden zwischen Formverfestigung und Reißverfestigung, wobei die erstere eine Erhöhung der Elastizitätsgrenze, die letztere ein Ansteigen des Trennungswiderstandes (Zerreißspannung) bedeutet.

Die folgende Notiz hat eine Formverfestigung zum Gegenstand. Sie stellt sich folgende Fragen:

1. Wie verläuft die Formänderung auf Biegung belasteter Steinsalzprismen in der Zeit, insbesondere wie äußert sich die Verfestigung in den so aufgenommenen Kurven (Verfestigungskurven)?

2. Wie verhält sich ein Kristall, der einer biegenden Last so lange ausgesetzt wird, bis er nicht mehr fließt, also völlig verfestigt ist, wenn man ihn nun umkehrt und die biegende Last in entgegengesetzter Richtung wirken läßt? Ist er auch für diese Zurückbiegung verfestigt?

Es wird sich zeigen, daß dies nicht der Fall ist, daß also die Verfestigung einseitig wirkt, ähnlich wie dies für gewöhnliche Metalle von Bauschinger[4]) nachgewiesen wurde.

[1]) W. Voigt, Wied. Ann. **52**, 536, 1894.

[2]) M. Polanyi, ZS. f. Elektrochem. **28**, 16, 1921; A. Joffé, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924.

[3]) R. Gross, ZS. f. Metallkde. **16**, 18, 1924.

[4]) Bauschinger, Mitt. d. Mech.-Techn. Lab. München **13**, 1886.

3. Was geschieht, wenn man in Versuch 2 den Kristall so lange fließen läßt, bis er auch auf Rückbiegung verfestigt ist und ihn nun ein zweites Mal umkehrt, so daß also die Biegung wieder in der ursprünglichen Richtung erfolgt? Zeigt sich etwa, daß durch die Rückbiegung die Verfestigung zurückgegangen ist, die von der ersten Biegung herrührt?

Die Versuche zeigen, daß dies wirklich der Fall ist, daß also die Verfestigung bei kleinen Formänderungen durch Rückbildung derselben rückgängig gemacht werden kann.

Auch bezüglich dieser Erscheinung kann man einen Hinweis bei Bauschinger finden, der zeigte, daß durch Recken eines Stabes die Elastizitätsgrenze für Stauchung herabgesetzt wird. Ferner ist von M. Polanyi und E. Schmid[1]) an Einkristallen beobachtet worden, daß die Rekristallisationsfähigkeit, die bei Biegung eines Kristalls auftritt, bei Rückbiegung desselben wieder zurückgeht.

Eine weitere wesentliche Stütze unserer Ergebnisse, die deren Inhalt geradezu vorwegnimmt, ist in der 1874 in Leipzig erschienenen Dissertation von W. Voigt enthalten. Die dort mitgeteilten Kurven plastischer Durchbiegung von mehrfach hin- und rückgebogenen Steinsalzprismen zeigen immer wieder dasselbe Bild. Kombiniert man diese Erfahrung mit der ebenfalls von Voigt gefundenen (wenn auch nicht als solche bezeichneten) Verfestigung, so kann man schließen, daß diese einseitig sein muß und durch Rückbiegung aufgehoben wird[2]).

1. Verfestigungskurven von Steinsalz im Biegungsversuch. Die Durchbiegung von Steinsalzprismen wurde untersucht, indem der Versuchskörper auf zwei Schneiden gelegt und dann in der Mitte belastet wurde. Beobachtet wurde die Winkelverdrehung (nach der Anordnung von Poggendorff) der an beiden Enden aufgekitteten Spiegel mit Fernrohr und Skale. Die Genauigkeit betrug 6 Bogensekunden Winkelverdrehung, die Reproduzierbarkeit 20 Bogensekunden. Die zu untersuchenden Prismen wurden geschliffen und poliert[3]).

---

[1]) Bericht bei G. Masing u. M. Polanyi: Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **2**, 223, 1924.

[2]) Die Dissertation von W. Voigt fiel uns erst nach Abschluß des Manuskriptes in die Hände. Da die Stelle, die auf unseren Gegenstand Bezug hat, in der Literatur nirgends erwähnt ist und außerdem zweifellos noch der Ergänzung durch direkte Versuche bedarf, wenn sie im obigen Sinne gedeutet werden soll, so hielten wir die Mitteilung unserer Versuche nicht für überflüssig.

[3]) Nähere Angaben bezüglich Versuchstechnik und Auswahl des Materials finden sich in unserer früheren Arbeit, ZS. f. Phys. **28**, 29, 1924.

Nach Feststellung der Skalenstellung im unbelasteten Zustande (Nullpunkt) wurde das zu untersuchende Prisma mit 75 bis 95 Proz. der normalen Bruchlast beansprucht und dann während 10 Minuten sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit erfolgte Entlastung und erneute Feststellung der Skalenstellung. Die Verschiebung derselben relativ zur Nullage gibt die plastische Durchbiegung an.

Nach dieser Feststellung wurde die zuerst verwendete Last wiederum angehängt und nach 10 Minuten abermals abgenommen und die nun eingetretene zweite Verschiebung der Skalenstellung als Maß der neuen plastischen Durchbiegung beobachtet.

Stets zeigte sich dabei die Verfestigung dadurch an, daß die zweite plastische Durchbiegung kleiner ausfiel als die erste. Erneute Wieder-

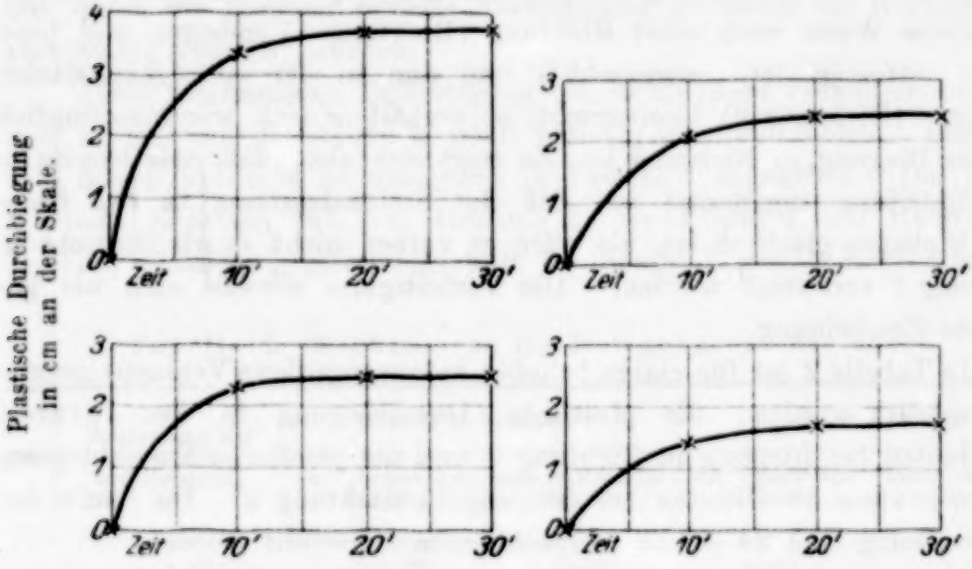


Fig. 1. Verfestigungskurven von Steinsalz im Biegungsversuch.

holung der Belastung und Entlastung führten zu immer kleineren plastischen Durchbiegungen als Zeichen steigender Formverfestigung. Es wurde zwei- bis viermal belastet und entlastet, was stets genügte, um die eintretende plastische Durchbiegung auf kaum merkliche Werte herabzudrücken.

Fig. 1 zeigt in einigen Kurven, wie bei solchen Versuchen die plastische Deformation verläuft. Der glatte Verlauf derselben sagt uns, daß nennenswerte Störungen nicht vorhanden waren. Im Laufe der Untersuchungen wurden 41 solcher Kurven aufgenommen.

Die Tabelle 1 führt einige numerische Beispiele für diese Erscheinung an.

Tabelle 1. Plastische Durchbiegung von Steinsalz bei wiederholter Beanspruchung.

Nr.	h in mm	b in mm	l in mm	Spannung g/mm²	Plastische Durchbiegung der Kristalle in cm an der Skale nach		
					10′	20′	30′
1	1,140	3,750	30,3	920	0,83 [1])	0,05	0,03
2	1,850	5,390	30,0	1015	0,62	0,04	—
3	1,790	4,220	34,0	1110	0,50	0,05	—
4	1,880	4,230	36,0	1060	1,07	0,02	—
5	1,690	3,360	30,6	1105	1,21	0,14	0,04
6	1,550	3,490	28,2	1110	3,57	0,02	—

2. Verfestigungskurven bei Rückbiegung. Gerichtete Natur der Verfestigung. Wird ein Kristall, der auf die oben beschriebene Weise nach einer Richtung (Richtung 1) gebogen und hierdurch verfestigt ist, umgedreht [2]) und nun in der entgegengesetzten Richtung (Richtung 2) beansprucht, so verhält er sich wie ursprünglich bei der Biegung in Richtung 1. Es zeigt sich also, daß, wie bereits in der Einleitung angedeutet ist, daß das Steinsalzprisma in der Richtung 2 ebenso plastisch ist, als wäre es vorher nicht durch Biegung in Richtung 1 verfestigt worden. Die Verfestigung erweist sich als gerichtete Erscheinung.

In Tabelle 2 ist für einige beliebig herausgegriffene Versuche gegenübergestellt worden: die plastische Durchbiegung in den letzten 10 Minuten bei Biegung in Richtung 1 und die plastische Durchbiegung in den ersten 10 Minuten bei Biegung in Richtung 2. Im Laufe der Untersuchung sind 24 solche Beobachtungen angestellt worden.

Tabelle 2.
Plastizität von Steinsalz nach entgegengesetzten Richtungen.

Nr.	Plastizität bei der		Nr.	Plastizität bei der	
	Biegung	Rückbiegung		Biegung	Rückbiegung
1	0,03	1,11	7	0,04	0,28
2	0,04	0,90	8	0,04	1,51
3	0,05	0,48	9	0,02	2,08
4	0,02	1,38	10	0,02	3,29
5	0,04	2,31	11	0,02	0,78
6	0,02	2,41	—	—	—

[1]) In den Tabellen 1 bis 3 bedeutet 1 mm an der Skale rund 30 Bogensekunden.

[2]) Die Spiegel wurden so angekittet, daß man auch nach der Umkehr der Prismen sofort weitere Ablesungen machen konnte.

Setzt man nun den Versuch in der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Weise fort, indem man die Last wiederum an- und abhängt, die Durchbiegung beobachtet usw., so erhält man eine Verfestigungskurve von derselben Art wie bei dem in Richtung 1 ausgeführten Versuch. Da die Erscheinung nichts Neues bietet, verzichten wir hier auf die Beibringung von Kurven und Zahlenangaben und verweisen diesbezüglich auf die Dissertation von W. Ewald[1]).

3. Verfestigungskurven bei zweimaliger Umkehr der Biegungsrichtung. Mechanische Entfestigung. Hat man nun das Steinsalzprisma auch in Richtung 2 verfestigt und kehrt es noch einmal um, so kann man feststellen, daß die Verfestigung, die man ursprünglich nach Richtung 1 erzielt hatte, wieder verschwunden ist. Die durch die Biegung erzielte Verfestigung ist durch die Rückbiegung rückgängig gemacht worden.

Diese mechanische Entfestigung bei rückläufiger Formänderung läßt sich an ein und demselben Kristall beliebig oft wiederholen. Eine Anzahl dieser Versuche ist numerisch in Tabelle 3 angegeben. Die 1. und 2. Spalte beziehen sich auf Richtung 1, die 3. und 4. auf Richtung 2. Es sind einander gegenübergestellt (in Spalte 1 und 2 bzw. 3 und 4)

Tabelle 3. Mechanische Entfestigung von Steinsalz.

Nr.	Abmessung der Kristalle und Belastung	Biegung in Richtung 1		Biegung in Richtung 2	
		vor rückläufiger Biegung	nach rückläufiger Biegung	vor rückläufiger Biegung	nach rückläufiger Biegung
1	h = 1,550 mm	0,02[2])	0,98	0,02	1,28
	b = 3,490 „	0,005	0,98	0,02	1,00
	l = 28,15 „	0,01	0,96	0,005	0,97
	p = 220,5 g	0,02	0,87	0,01	0,91
		0,01	hier trat Bruch des Kristalles ein		
2	h = 1,690 mm	0,04	1,80	0,02	1,59
	b = 3,360 „	0,02	2,17	0,01	2,26
	l = 30,6 „	0,03	1,55	0,02	hier
	p = 231 g	—		trat Bruch des Kristalles ein	
3	h = 1,880 mm	0,02	2,08	0,02	0,28
	b = 4,230 „	0,04	3,29	0,02	1,51
	l = 36,0 „	0,04	0,78	0,02	hier
	p = 293 g	—		trat Bruch des Kristalles ein	

[1]) W. Ewald, Dissertation, Berlin 1924.

[2]) Die Zahlen bedeuten plastische Durchbiegung während 10 Minuten in Zentimeter an der Skale.

die plastischen Durchbiegungen in einer bestimmten Richtung in den letzten 10 Minuten eines gemäß Abschnitt 1 ausgeführten Biegungsversuches und die plastische Durchbiegung in den ersten 10 Minuten bei nochmaliger Biegung in derselben Richtung, wenn zwischendurch eine Biegung in der entgegengesetzten Richtung erfolgt war. Zwischen je einer Zahl der Spalte 1 und 2 liegt also ein Biegungsversuch in Richtung 2, zwischen je einer Zahl der Spalte 3 und 4 ein Biegungsversuch in Richtung 1. Der starke Anstieg der Zahlen von Spalte 1 zu 2 bzw. 3 zu 4 zeigt, daß die dazwischen liegende rückläufige Formänderung stets entfestigend gewirkt hat.

Zusammenfassung.

1. Die Verfestigung von Steinsalzkristallen im Biegungsversuch wird untersucht.

2. Die Verfestigung kann stets nur für eine Biegungsrichtung erzielt werden; die Rückbiegung wird durch sie nicht erschwert.

3. Die Rückbiegung hebt sogar bereits vorhandene Verfestigung auf. Bei den in Frage kommenden kleinen Formänderungen läßt sich also die Verfestigung rein mechanisch aufheben, indem man die Formänderung rückgängig macht.

Die Einseitigkeit und Umkehrbarkeit der Verfestigung ist hier nur für sehr kleine Formänderungen nachgewiesen worden, und es spricht nichts dafür, daß sie auch für größere Deformationen Geltung hat. Die Erscheinung läßt sich einigermaßen verstehen, wenn man die Verfestigung mit der elastischen Verbiegung von Gleitschichten im Innern des Kristalls in Zusammenhang bringt [1]). Bei Rückbiegung werden die gebogenen Schichten wieder geglättet und damit von ihrem Spannungsgehalt befreit.

Bei der Ausführung der obigen Arbeit sind wir vom Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaften unterstützt worden, wofür wir nochmals unseren herzlichen Dank aussprechen.

Für die freundliche Übersendung von Steinsalz danken wir der „Zarzad Państwowej Żupy Solnej“ in Wieliczka.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem.
Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

[1]) Vgl. L. Masing u. M. Polanyi, l. c., S. 140.

Zur Struktur des Vanadiumspektrums.

Von **K. Bechert** und **L. A. Sommer** in München.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. November 1923.)

Durch die Analyse von 15 Multipletts wird das Termsystem des Vanadiumspektrums gestützt und erweitert. Neben dem Sextett- und Quartettsystem wird das Dublettsystem des Spektrums nachgewiesen.

Das Spektrum des Vanadiums ist in letzter Zeit mehrfach untersucht worden. Der Grund dafür ist in dem Umstande zu suchen, daß sich in diesem Spektrum die von Sommerfeld und Landé entwickelten Gesetze des Multipletts und ihrer Zeemaneffekte glänzend bewähren. Zunächst hat W. F. Meggers[1]) 16 Multipletts angegeben. Sodann hat O. Laporte[2]) unabhängig von Meggers teils dieselben, teils neue Multipletts gefunden und gezeigt, daß es sich um Quartetts und Sextetts handelt. Diesen Multipletts hat M. A. Catalán[3]) ein weiteres hinzugefügt. Endlich haben H. Gieseler und W. Grotrian[4]) Absorptionsmessungen im Vanadiumspektrum ausgeführt und die Vermutung Laportes bestätigt, daß der Grundterm des Spektrums ein Quartett-*F*-Term sei. Mit Hilfe ihrer Absorptionsmessungen fanden die Verff. außerdem zwei neue Multipletts. Sämtliche bisher bekannten Kombinationen gehören dem Quartett- oder Sextettsystem des Spektrums an oder sind Interkombinationen der beiden Systeme. Außer diesen beiden Termsystemen sollte aus Gründen der allgemeinen Systematik auch das Dublettsystem vertreten sein. Diese niedrigen Multiplizitätssysteme sind im allgemeinen schwer auffindbar wegen der Linienarmut ihrer Multipletts. In einer jüngst erschienenen Arbeit von W. F. Meggers, C. C. Kiess und F. M. Walters[5]) geben die Verff. an, auch das Dublettsystem des Spektrums analysiert zu haben, ohne jedoch ihre Resultate mitzuteilen. Es ist uns gelungen, Interkombinationen des Quartettsystems mit dem Dublettsystem nachzuweisen

[1]) W. F. Meggers, Journ. Washington Acad. **13**, 317, 1924.
[2]) O. Laporte, Naturw. **11**, 779, 1923; Phys. ZS. **24**, 510, 1923.
[3]) M. A. Catalán, An. d. l. Soc. Española d. Fis. y Quim. **22**, 72, 1924.
[4]) H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **25**, 342, 1924.
[5]) W. F. Meggers, C. C. Kiess und F. M. Walters, Journ. Opt. Soc. **9**, 355, 1924.

und eine Reihe bisher unbekannter Multipletts im Quartett- und Sextettsystem des Spektrums zu analysieren, die im folgenden aufgeführt und besprochen werden.

Als Hilfsmittel bei der Entwirrung und quantentheoretischen Deutung der Linien wurden die bekannten Ofenmessungen von A. S. King[1]) und bisher unveröffentlichte und freundlichst zur Verfügung gestellte Zeemaneffektmessungen von H. D. Babcock benutzt.

Wir bezeichnen beziehentlich Sextett-, Quartett- und Dubletterme mit kleinen und großen lateinischen und kleinen griechischen Buchstaben und kennzeichnen „gestrichene" Terme durch Überstreichen der Buchstaben. In dem vorliegenden geradzahligen Termsystem des Vanadiums indizieren wir nach dem Vorgange von Sommerfeld[2]) die Terme mit ihren um $^1/_2$ erhöhten inneren Quantenzahlen j bzw. mit den damit gleichen Landéschen Zahlen J. Terme desselben Multiplizitätssystems und gleichen Azimutalquantums werden durch obere Indizes unterschieden. Zeemaneffekte geben wir in Bruchteilen der normalen Aufspaltung an. In den Multiplettabellen benutzen wir die Luftwellenlängen; die dazugehörigen Schwingungszahlen sind auf Vakuum reduziert.

A. Quartettsystem.

Multiplett 1.

		P^1				
		$^5/_2$		$^3/_2$		$^1/_2$
D^1	$^7/_2$	8 919,78 (3)				
		11 207,96				
		204,10				
	$^5/_2$	9 085,23 (2h)		8 932,93 (2)		
		11 003,86	*187,61*	11 191,47		
		140,57		*140,73*		
	$^3/_2$	9 202,8 ber.		9 046,69 (2)		8 971,65 (1)
		10 863,29	*187,45*	11 050,74	*92,43*	11 143,17
				81,33		*81,26*
	$^1/_2$			9 113,76 (1)		9 037,55 (2)
				10 969,41	*92,50*	11 061,91

$\lambda_{int.}$ und Intensitäten von C. C. Kiess und W. F. Meggers, Sc. Pap. Bur. of Stand. **16**, 51, 1920. Der P^1-Term liegt tiefer als der D^1-Term. Die Zeemaneffekte der Linien sind nicht gemessen. Die Realität des Multipletts ist dadurch gesichert, daß beide Terme in anderen Kombinationen auftreten.

[1]) A. S. King, Astrophys. Journ. **41**, 167, 1915.

[2]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 593. Braunschweig. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1924.

Multiplett 2.

		P^1					
		$^5/_2$		$^3/_2$		$^1/_2$	
D^2	$^7/_2$	6 002,52 (2) II A 16 655,67					
		127,64					
	$^5/_2$	6 048,89 (1) III A 16 528,03	*187,53*	5 981,02 (3) III A 16 715,56			
		103,22		*103,16*			
	$^3/_2$	6 086,88 (1) 16 424,81	*187,59*	6 018,16 (2) III A 16 612,40	*92,47*	5 984,85 (2) III A 16 704,87	
				66,7		*66,88*	
	$^1/_2$			6 042,4 ber. 16 545,7	*92,3*	6 008,90 (1) III A 16 637,99	

Zeemaneffekt:

(π-Komponenten eingeklammert, theoretisch stärkste Linien überstrichen)

λ 6002,52	ber.:	$\overline{(0{,}09)}$	(0,26)	(0,43)	$\overline{1{,}00}$	1,17	1,34	1,52	1,69	$\overline{1{,}86}$
	beob.:	(?)			1,16					1,94
λ 5981,02	ber.:	$\overline{(0{,}18)}$	(0,54)	$\overline{0{,}83}$	1,19	1,55	1,92			
	beob.:	(?)			1,02					
λ 6018,16	ber.:	(0,27)	$\overline{(0{,}80)}$	2,00	$\overline{1{,}46}$	0,93				
	beob.:		(0,74)		0					
λ 6008,90	ber.:	(1,33)	1,33							
	beob.:	(1,40)	1,26							

$\lambda_{\text{Rowl.}}$ und Intensitäten von Exner und Haschek. Nur die Linie λ 6086,88 ist den Tabellen von Kiess und Meggers entnommen. Der P^1 ist der tiefere. Bei λ 6018,16 scheint ein Beobachtungsfehler im Zeemaneffekt vorzuliegen.

Multiplett 3.

		P^1					
		$^5/_2$		$^3/_2$		$^1/_2$	
$\overline{P^3}$	$^5/_2$	3 377,75 (15) II 29 598,23	*187,43*	3 356,50 (10) II 29 785,66			
		173,74		*173,84*			
	$^3/_2$	3 397,70 (6) III 29 424,49	*187,33*	3 376,20 (8) II 29 611,82	*92,36*	3 365,71 (10) II 29 704,18	
				11,48		*11,56*	
	$^1/_2$			3 377,51 (10) II 29 600,34	*92,28*	3 367,02 (4) II 29 692,62	

Zeemaneffekt:

λ 3377,75	ber.:	(0)	1,60				
	beob.:	(0)	1,49				
λ 3356,50	ber.:	(0,07)	(0,20)	1,40	1,53	1,67	1,80
	beob.:	(0)		1,38			
λ 3397,70	ber.:	(0,07)	(0,20)	1,40	1,53	1,67	1,80
	beob.:	(0)		1,48			
λ 3376,20	ber.:	(0)	1,73				
	beob.:	(0)	1,59				
λ 3365,71	ber.:	(0,47)	1,27	2,20			
	beob.:	(0,46)	1,07	2,05			
λ 3377,51	ber.:	(0,47)	1,27	2,20			
	beob.:	(0,45)	1,21	2,10			
λ 3367,02	ber.:	(0)	2,66				
	beob.:	(0)	2,54				

$\lambda_{\text{Rowl.}}$ von Exner und Haschek; Intensitäten nach King. Der $\overline{P^3}$-Term ist der höchstliegende unter allen bisher bekannten Termen des Spektrums. Wir müssen ihn der Zeemaneffekte wegen für reell halten, trotzdem die Intervallregel nicht erfüllt ist. Außerdem kombiniert der Term in einem weiteren Multiplett mit dem $\overline{D^1}$-Term, wobei dieselben Aufspaltungen wiederkehren.

Multiplett 4.

		$\overline{D^1}$			
		$^7/_2$	$^5/_2$	$^3/_2$	$^1/_2$
P^3	$^5/_2$	3255,79 (9) III	3241,30 (4) III	3230,59 ber.	
		30706,96 *137,34*	30844,30 *102,3*	30946,6	
			173,89	*173,6*	
	$^3/_2$		3259,67 (5) III	3248,81 (3) III	3242,14 (1) III A
			30670,41 *102,61*	30773,02 *63,29*	30836,31
				12,41	*12,23*
	$^1/_2$			3250,12 (2) III	3243,42 (3) III
				30760,61 *63,53*	30824,14

Zeemaneffekt:

λ 3255,79	ber.:	(0,09)	(0,26)	(0,43)	1,00	1,17	1,34	1,52	1,69	1,86
	beob.:	(0?)			1,15					
λ 3241,30	ber.:	(0,11)	(0,34)	(0,57)	1,03	1,26	1,49	1,72	1,95	
	beob.:			(0,49)			1,43			
λ 3259,67	ber.:	(0,18)	(0,54)	0,83	1,19	1,55	1,92			
	beob.:	(0)		1,02						
λ 3243,42	ber.:	(1,33)	1,33							
	beob.:	(1,30)	1,28							

$\lambda_{\text{Rowl.}}$ von Exner und Haschek, Intensitäten nach King.

Multiplett 5.

		P^1					
		$^5/_2$		$^3/_2$		$^1/_2$	
P^2	$^5/_2$	4 925,84 (10) III		4 880,74 (8) III			
		20 296,20	*187,54*	20 483,74			
		26,30		*26,23*			
	$^3/_2$	4 932,21 (4) III A		4 887,00 (2) III A		4 865,02	ber.
		20 270,00	*187,51*	20 457,51	*92,41*	20 549,92	
				73,31		*73,05*	
	$^1/_2$			4 904,58 (12) III		4 882,38 (2) III A	
				20 384,20	*92,67*	20 476,87	

Zeemaneffekt:

λ 4925,84 ber.: (0) 1,60
beob.: (0) 1,62

λ 4880,74 ber.: (0,07) (0,20) 1,40 1,53 1,67 1,80
beob.: (0) 0,90 1,65

λ 4932,21 ber.: (0,07) (0,20) 1,40 1,53 1,67 1,80
beob.: (0) 1,52

λ 4887,00 ber.: (0) 1,73
beob.: (0) 1,74

$\lambda_{\text{Rowl.}}$ von Exner und Haschek; Intensität nach King. λ 4904,58 ist nach King doppelt. Die Aufspaltungen des $\overline{P^2}$-Terms folgen der Intervallregel nicht; dieselbe Erscheinung trat schon im Multiplett 3 und 4 bei dem $\overline{P^3}$-Term auf. Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Meggers an Herrn Prof. Sommerfeld kombiniert dieser $\overline{P^2}$-Term auch mit dem $\overline{D^1}$-Term.

B. Sextettsystem.

Multiplett 6.

		$\bar{d}^1$									
		$^9/_2$		$^7/_2$		$^5/_2$		$^3/_2$		$^1/_2$	
$\bar{f}^1$	$^{11}/_2$	6150,32 (15) I									
		16255,37									
		166,66									
	$^9/_2$	6214,04 (15) I		6170,55 (8) IA							
		16088,71	*113,30*	16202,10							
		141,02		*140,97*							
	$^7/_2$	6268,98 (4) IIA		6224,70 (15) I		6189,55 (3) IIA					
		15947,69	*113,44*	16061,13	*91,22*	16152,35					
				113,44		*113,30*					
				6268,98 (4) IIA		6233,31 (12) IA		6207,4	ber.		
	$^5/_2$			15947,69	*91,27*	16038,96	*66,9*	16105,9			
						84,94		*84,9*			
						6286,49 (7) IA		6240,30 (6) IIA		6224,4	ber.
	$^3/_2$					15954,02	*66,95*	16020,07	*41,0*	16062,0	
								53,96		*54,0*	
								6261,39 (5) IIA		6245,35 (2) IIA	
	$^1/_2$							15967,01	*41,03*	16008,04	

Zeemaneffekt:

λ 6150,32 ber.:

(0,05) (0,15) (0,25) (0,35) (0,45) 1,00 1,10 1,20 1,30 1,40 1,50 1,60 1,70 1,80 1,91
beob.: (?) 1,14

λ 6214,04 ber.:

(0,06) (0,18) (0,30) (0,42) (0,54) 1,98 1,86 1,74 1,62 1,49 1,37 1,25 1,13 1,01
beob.: (0,45) 1,48

λ 6189,55 ber.: (0,13) (0,39) (0,65) 0,75 1,01 1,27 1,62 1,79 2,05
beob.: (?) 1,00

λ 6233,31 ber.: (0,17) (0,51) (0,86) 0,80 1,14 1,49 1,83 2,17
beob.: (0,74) 1,42

λ 6266,49 ber.: (0,30) (0,89) 2,54 1,95 1,36 0,77
beob.: (0,25) (0,67) 2,38 1,91 1,40

λ 6240,30 ber.: (0,40) (1,20) 0,67 1,47 2,27
beob.: (1,05) 0,84 1,50 2,21

λ 6261,39 ber.: (1,27) 3,13 0,60
beob.: (1,12) 3,05 0,78

λ 6245,35 ber.: (2,00) 1,33
beob.: (1,94) 1,47

$\lambda_{\text{Rowl.}}$ von Exner und Haschek, Intensitäten nach King. Nach der obigen Deutung müssen die beiden Linien λ 6268,98 und λ 6224,70 doppelt sein. Der Term $\bar{d}^1$ liegt tiefer als der Term $\bar{f}^1$. Letzterer kombiniert auch mit dem Grundterm des Spektrums, dem Quartett-F^1-Term, in nachfolgendem Multiplett:

C. Interkombinationen zwischen Quartett- und Sextettsystem.

Multiplett 7.

		F^1			
		$^9/_2$	$^7/_2$	$^5/_2$	$^3/_2$
$\bar{f}^1$	$^{11}/_2$	5515,27 (1) IIA 18127,18 *166,5*			
	$^9/_2$	5566,4 ber. 17960,7 *229,4* *141,0*	5496,2 ber. 18190,1 *140,9*		
	$^7/_2$	5610,42 (1) 17819,75 *239,5*	5539,1 ber. 18049,2 *186,0* *113,7*	5482,6 ber. 18235,2 *113,7*	
	$^5/_2$		5574,20 (1) IIA 17935,55 *186,0*	5517,0 ber. 18121,5 *137,3* *84,7*	5475,5 ber. 18258,8 *84,6*
	$^3/_2$			5542,91 (1) IIA 18036,77 *137,4*	5501,0 ber. 18174,2 *54,0*
	$^1/_2$				5517,40 (1) IIA 18120,18

Zeemaneffekt:

λ 5515,27 ber.:

(0,06)	(0,18)	(0,30)	(0,42)	(0,55)	2,00	1,88	1,76	1,64	1,52	1,40	1,27	1,15	1,03	0,91
beob.	?						1,74							

λ 5610,42 ber: (0,03) (0,09) (0,16) (0,22) 1,11 1,18 1,24 1,30 1,36 1,43 1,49 1,56
beob: (0) 1,26

λ 5574,20 ber.: (0,04) (0,11) (0,19) 1,04 1,12 1,20 1,28 1,35 1,43
beob.: (0) 1,10

λ 5542,91 ber.: (0,02) (0,06) 0,97 1,01 1,05 1,08
beob.: (0) 0,96

λ 5517,40 ber.: (0,53) 0,93 0,13
beob.: (0,42) 0,79

$\lambda_{Rowl.}$ und Intensitäten nach Exner und Haschek. Der F^1-Term ist der Grundterm des Spektrums. Die Linien dieses Multipletts sind schwach, geben aber ihre Zugehörigkeit zu einem tiefliegenden Term durch ihre Temperaturbeständigkeit im Kingschen Ofen zu erkennen. Außerdem sind sie im Ofen merklich intensiver als es andere Linien gleicher Bogenintensität im Ofen sind. Diese merkwürdige Intensitätszunahme gegenüber Kombinationen im gleichen Multiplizitätssystem scheint den Interkombinationen aller Spektren gemeinsam zu sein. In der Tat findet sich dieses Verhalten bestätigt bei den folgenden von King untersuchten Spektren Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn und Fe.

Multiplett 8.

		$\overline{D^1}$			
		$^7/_2$	$^5/_2$	$^3/_2$	$^1/_2$
d^2	$^9/_2$	5547,26(4) II 18022,63 *133,60*			
	$^7/_2$	5588,69(1) III A 17889,03 *137,27* *98,98*	5546,13(2) III A 18026,30 *98,95*		
	$^5/_2$	5619,78(1) 17790,05 *137,30*	5576,75(1) 17927,35 *102,33* *68,39*	5545,09(1) 18029,68 *68,19*	
	$^3/_2$		5598,10(1) III A 17858,96 *102,53*	5566,15(1) 17961,49 *63,3* *39,92*	5546,6 ber. 18024,8 *40,2*
	$^1/_2$			5578,55(1+) 17921,57 *63,07*	5558,98(2) 17984,64

Zeemaneffekt:

λ 5547,26	ber.:	(0,06)	(0,19)	(0,32)	(0,44)	2,00	1,87	1,75	1,62	1,49	1,36	1,24	1,11
	beob.:	(0)					1,77						
λ 5588,69	ber.:	(0,08)	(0,24)	(0,40)	(0,56)	1,03	1,19	1,35	1,51	1,67	1,83	1,99	
	beob.:			(0,48)					1,55				
λ 5546,13	ber.:	(0,11)	(0,32)	(0,54)	2,13	1,92	1,70	1,49	1,26	1,05			
	beob.:	(0)				1,92							
λ 5566,15	ber.:	(0,33)	(1,00)	0,87	1,54	2,20							
	beob.:	(?)			1,59								
λ 5578,55	ber.:	(1,06)	0,13	2,27									
	beob.:	(1,06)	0										

$\lambda_{\text{Rowl.}}$ und Intensitäten von Exner und Haschek. Der $\overline{D^1}$-Term liegt tiefer als der d^2-Term.

Multiplett 9.

		F^1			
		$^9/_2$	$^7/_2$	$^5/_2$	$^3/_2$
d^1	$^9/_2$	5590,05 (1+) 17884,67 *135,45* 5632,71 (1+) II A	5519,22 ber. *229,5* 18114,2 *135,5* 5560,81 ber.	5503,85 ber.	
	$^7/_2$	17749,22	*229,5* 17978,7 *104,2* 5593,24 (1) II A	*186,1* 18164,8 *104,3* 5535,63 ber.	5493,84 ber.
	$^5/_2$		17874,48	*186,0* 18060,5 *71,6* 5557,67 (1) II A	*137,4* 18197,9 *71,6* 5515,54 ber.
	$^3/_2$			17988,88	*137,4* 18126,3 *40,2* 5527,79 ber.
	$^1/_2$				18086,1

Zeemaneffekt:

λ 5593,24	ber.:	(0,21)	(0,66)	(1,05)	0,19	0,62	1,03	1,45	1,86	2,29
	beob.:	(?)						1,49		
λ 5557,67	ber.:	(0,42)	(1,26)	0,23	0,61	1,44	2,29			
	beob.:	(0,38)		0						

$\lambda_{\text{Rowl.}}$ und Intensitäten nach Exner und Haschek. Der F^1-Term ist der Grundterm des Spektrums. Bemerkenswert ist, daß derselbe nur schwach, aber

temperaturbeständig mit dem Sextett-d^1-Term kombiniert. Vgl. die Bemerkung zu Multiplett Nr. 7. Der Grundterm F^1 interkombiniert ferner mit einem f^2-Term in folgendem Multiplett.

Multiplett 10.

		F^1			
		$^9/_2$	$^7/_2$	$^5/_2$	$^3/_2$
f^2	$^{11}/_2$	4047,53 (1 +) 24700,39			
		142,01			
	$^9/_2$	4070,93 (2) II 24558,38 *229,7*	4033,2 ber. 24788,1		
		118,7	*118,7*		
	$^7/_2$	4090,7 ber. 24439,7 *229,7*	4052,62 (1) III A 24669,37	4022,3 ber. *185,8* 24855,2	
			94,15	*94,1*	
	$^5/_2$		4068,15 (2) II A 24575,22	4037,6 ber. *185,9* 24761,1	4015,3 ber. *137,7* 24898,8
				68,2	*68,5*
	$^3/_2$			4048,76 (2) II A 24692,88	4026,4 ber *137,4* 24830,3
					40,9
	$^1/_2$				4033,00 (1) III A 24789,36

Zeemaneffekt:

λ 4070,93 ber.:

(0,05)	(0,15)	(0.25)	(0,35)	(0,45)	0,97	1.07	1.17	1.27	1.37	1,48	1,58	1,68	178
beob.:				(0,38)					1,32				

λ 4052,62 ber.: (0,08) (0.24) (0,40) (0,56) 0,84 1,00 1,16 1,32 1,48 1,74 190
beob.: (0,53) ?

λ 4068,15 ber.: (0,04) (0,11) (0,19) 1,04 1,12 1,20 1,28 1,35 1,43
beob: (0) 1,03

λ 4048,76 ber.: (0,02) (0,06) 0,99 1,03 1,08 1,12
beob.: (0) 0,98

λ 4033,00 ber.: (0,53) 0,94 0,13
beob.: (?) 0,90

^{4}Rowl und Intensitäten von Exner und Haschek. Die berechnete Linie λ 4090,7 dürfte durch die starke Linie λ 4090,80 verdeckt sein. Auch hier besteht die Interkombination wieder aus schwachen, aber temperaturbeständigen „A“-Linien. Man kann sagen: eine Interkombinationslinie ist fast immer eine „A“-Linie. Dieser Schluß läßt sich nicht umkehren.

Multiplett 11.

	$\overline{d}^1$				
	$^9/_2$	$^7/_2$	$^5/_2$	$^3/_2$	$^1/_2$
p^1 $^5/_2$	4381,20 (1) IV A		4363,70 (5) II A	4351,00 (2) III A	
	22819,28	*91.54*	22910,82 *66,85*	22977,67	
			216,00	*215,90*	
p^1 $^3/_2$			4405,23 (4) III A	4392,27 (5) II A	4384,36 (1) III A
			22694,82 *66,95*	22761,77 *41,07*	22802,84
				144,3	*144,52*
				4420,30 ber.	4412,33 (12) I
p^1 $^1/_2$				22617,42 *40,9*	22658,32

Zeemaneffekt:

λ 4363,70 ber.: (0) $\overline{1,60}$
beob.: (0) 1,60

λ 4412,33 ber.: (0,33) 3,00
beob.: (0,37) 2,94

λ 4392,27 ber.: (0,07) $\overline{(0,20)}$ 1,67 $\overline{1,80}$ 193
beob.: (1,98) 1,76

$\lambda_{\text{Rowl.}}$ von Exner und Haschek; Intensitäten nach King. Die Linie λ 4420,30 ist nicht gemessen, weil sie mit der intensiven Linie λ 4420,12 zusammenfällt. Bei der Ausrechnung des beobachteten Zeemaneffektes scheint ein Fehler unterlaufen zu sein. Babcock gibt für die stärkste π-Komponente in seinem Maß 8,86 an; es muß wohl heißen 0,89; das gibt auf Normalmaß umgerechnet den theoretischen Wert 0,20.

Multiplett 12.

	$\overline{D}^1$			
	$^7/_2$	$^5/_2$	$^3/_2$	$^1/_2$
	6200,86 ber.	6148,59 ber.		
p^1 $^7/_2$	16122,89 *137,0*	16259,95		
	110,6	*110,6*		
	6243,70 (3) III A	6190,70 (1) III A	6151,73 ber.	
p^1 $^5/_2$	16012,27 *137,08*	16149,35 *102,31*	16251,66	
		79,73	*79,75*	
		6221,39 (1) III A	6182,06 (1) III A	6157,98 ber.
p^1 $^3/_2$		16069,68 *102,23*	16171,91 *63,26*	16235,17

Zeemaneffekt:

λ 6190,70 ber.: (0,26) (0,77) $\overline{(1,29)}$ 2,66 2,14 1,63 1,12 0,60
beob.: 1,16 ?

λ 6221,39 ber.: (0,52) (1,54) $\overline{0,17}$ 0,86 1,88
beob.: (0,54) ?

$\lambda_{\text{Rowl.}}$ nach Exner und Haschek; Intensitäten nach King.

D. Interkombinationen zwischen Dublett- und Quartettsystem.

Multiplett 13.

		D^1							
		$^7/_2$		$^5/_2$		$^3/_2$		$^1/_2$	
δ	$^5/_2$	3943,80 (12) I		3922,61 (12) I		3906,90 (6) I			
		25350,09	*136,90*	25486,99	*102,53*	25589,52			
				89,71		*89,72*			
	$^3/_2$			3936,47 (5) I		3920,64 (5) I		3910,93 (5) I	
				25397,28	*102,52*	21499,80	*63,36*	25563,16	

Zeemaneffekt:

λ 3910,93 ber.: (0,40) 1,20 0,40
beob.: (0,39) 1,20 0,41

λ 3920,64 ber.: (0,20) (0,60) 1,40 1,00 0,60
beob.: (0,53) 1,40 0,98 0,60

λ 3936,47 ber.: (0,29) (0,86) 2,23 1,66 1,09 0,51
beob.: (0,26) (0,77) 2,08 1,60 1,09 0,48

λ 3906,90 ber.: (0) 1,20
beob.: (0) 1,44

λ 3922,61 ber.: (0,09) (0,26) (0,43) 1,62) 1,46 1,29 1,11 0,91
beob.: (0) 1,33

λ 3943,80 ber.: (0,11) (0,34) (0,57) 2,00 1,77 1,54 1,31 1,09 0,86
beob.: (0) 1,44

$\lambda_{\text{Rowl.}}$ von Exner und Haschek; Intensität nach King. Dieses und die zwei folgenden Multipletts sind Interkombinationen zwischen Quartett- und Dublettsystem. Die Linien sind durchweg nicht so schwach als bei den Kombinationen zwischen Quartett- und Sextettsystem. Die Zeemaneffekte von $\lambda\lambda$ 3906,90, 3922,61, 3943,80 stimmen mit der Berechnung nicht besonders gut überein, während die der drei anderen Linien eindeutig auf einen Dubletterm schließen lassen.

Multiplett 14.

		F^1					
		$^9/_2$	$^7/_2$		$^5/_2$		$^3/_2$
δ	$^5/_2$		2962,90 (2)		2946,65 (2)		2934,73 ber.
			33742,18	*186,03*	33928,21	*137,5*	34065,9
					89,55		89,6
	$^3/_2$				2954,45 (2)		2942,48 (2)
					33838,66	*137,61*	33976,27

$\lambda_{\text{Rowl.}}$ und Intensität von Exner und Haschek. Zeemaneffekte standen uns in diesem Spektralbereich nicht zur Verfügung. Die Linien sind nach den Angaben von Exner und Haschek Bogenlinien; dies verdient hervorgehoben zu werden, da das Multiplett weit im Violetten liegt.

Multiplett 15.

		P^1					
		$^5/_2$		$^3/_2$		$^1/_2$	
δ	$^5/_2$	4124,24 (5) III		4092,55 (8) III			
		24240,95	*187,72*	24428,67			
		89,6		*89,66*			
		4139,55 ber.		4107,63 (4) III		4092,11 (3) III	
	$^3/_2$	24151,32	*187,7*	24339,01	*92,29*	24431,30	

Zeemaneffekt:

λ 4124,24 ber.:	(0,20)	(0,60)	(1,00)	0,60	1,00	1,40	1,80	2,20
beob.:		(0,55)			1,11			
λ 4107,63 ber.:	(0,47)	(1,40)	0,33	1,26	2,20			
beob.:	(0,43)	(1,35)	0,39	1,26				
λ 4092,55 ber.:	(0,27)	(0,80)	0,40	0,93	1,47	2,00		
beob.:	(0,17)	(0,55)	0,76	1,14	1,50			

$\lambda_{\text{Rowl.}}$ von Exner und Haschek; Intensität nach King. Der Term $\delta_2 (j = {}^3/_2)$ gibt stets Zeemaneffekte, die mit der Berechnung gut übereinstimmen; dagegen müssen wir zugeben, daß die Effekte, die zu $\delta_3 (j = {}^5/_2)$ gehören, teilweise davon abweichen. Es sieht so aus, als ob δ_3 und δ_2 nicht zusammengehörten; δ_2 ist jedenfalls ein Dublettterm, δ_3 könnte möglicherweise als Quartettterm gedeutet werden. Die unter dieser Annahme versuchte Erweiterung der drei Multipletts mißlang. Wir müssen deshalb an der oben gegebenen Deutung festhalten.

E. Weitere Terme unbekannten Ursprungs.

H. Gieseler und W. Grotrian haben auf Grund ihrer Absorptionsmessungen eine Kombination des Grundterms mit einem unbekannten Term $X_4 (j = {}^7/_2)$ gefunden. Es gelang uns, im Abstande von 150 cm^{-1} einen weiteren Term Y_5 hinzuzufügen. Diese beiden Terme kombinieren auch mit D^1 und d^1; dadurch ist ihre Realität gesichert. Die Kombinationen lauten:

1.

	F^1				
	$^9/_2$		$^7/_2$		$^5/_2$
	3902,41 (50 r) I		3867,75 (15) I		
Y $^9/_2$	25618,95	*229,59*	25848,54		
	150,07		*150,45*		
	3925,40 (10) I		3890,39 (25) I		3862,40 (12) I
X $^7/_2$	25468,88	*229,21*	25698,09	*186,25*	25884,34

2.

	$\overline{D}^1$				
	$^7/_2$		$^5/_2$		$^3/_2$
	5727,28 (60) I				
Y $^9/_2$	17456,14				
	149,95				
	5776,90 (4) II A		5731,50 (30) II		
X $^7/_2$	17306,19	*137,08*	17443,27		

3.

	$\overline{d}^1$				
	$^9/_2$		$^7/_2$		$^5/_2$
	4210,03 (20) I		4190,03 (12) I		
Y $^9/_2$	23747,05	*113,31*	23860,36		
	149,90		*149,97*		
	4236,77 (1) III A		4216,54 (1) II A		4200,35 (4) III A
X $^7/_2$	23597,15	*113,24*	23710,39	*91,37*	23801,76

Wir haben Grund zu der Annahme, daß die beiden unbekannten Terme nicht zusammengehören, da sie sich im elektrischen Ofen ganz verschieden verhalten, wie aus Nr. 3 hervorgeht. Auch aus den Zeemaneffekten der Linien konnten keine eindeutigen Schlüsse über den Charakter der Terme gezogen werden. Die Erweiterung dieser Ansätze gelang bisher nicht.

F. Termtabelle.

Wir stellen im folgenden die bisher analysierten Terme des Vanadiumspektrums nach ihrer Bezeichnung, Termgröße und Aufspaltung zusammen. Da die absoluten Größen der Terme unbekannt sind (Serien konnten bisher nicht nachgewiesen werden), legen wir dem tiefsten Niveau willkürlich die Wellenzahl Null bei und geben von diesem Anfangspunkt der Zählung aus alle anderen Terme in ν_{vak} an. Im Vanadiumspektrum sind alle Terme regelrecht. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß

Terme des Vanadiumspektrums.

Bezeichnung	Termgröße	Aufspaltungen	Kombinierende Terme
F_2^1	0		$D^1, D^2, D^3, \overline{F}^1, \overline{F}^2, \overline{F}^3, G^1$
		137,4	
F_3^1	137,4		$G^2, d^1, d^2, \overline{f}^1, \overline{f}^2, \delta, X, Y$
		186,1	
F_4^1	323,5		
		229,5	
F_5^1	553,0		
$\overline{d}_1^1$	2112,5		$\overline{P}^1, \overline{F}^2, \overline{p}^1, \overline{p}^2, d^1, d^2,$
		40,9	
$\overline{d}_2^1$	2153,4		$d^3, \overline{f}^1, \overline{f}^2, X, Y$
		66,9	
$\overline{d}_3^1$	2220,3		
		91,2	
$\overline{d}_4^1$	2311,5		
		113,4	
$\overline{d}_5^1$	2424,9		
$\overline{D}_1^1$	8413,0		$\overline{P}^1, \overline{P}^2, \overline{P}^3, D^1, D^2, D^3,$
		63,3	
$\overline{D}_2^1$	8476,3		$\overline{F}^1, \overline{F}^2, \overline{F}^3, \overline{p}^1, d^2, \delta, X, Y$
		102,3	
$\overline{D}_3^1$	8578,6		
		137,2	
$\overline{D}_4^1$	8715,8		
P_1^1	9544,6		$D^1, D^2, \overline{P}^1, \overline{P}^2, \overline{P}^3, \delta$
		92,5	
P_2^1	9637,1		
		187,5	
P_3^1	9824,6		
d_1^1	18086,2		$F^1, \overline{d}^1$
		40,2	
$\overline{f}_1^1$	18120,3		$F^1, \overline{d}^1$
		54,0	
d_2^1	18126,4		
		71,9	
$\overline{f}_2^1$	18174,3		
		84,9	
d_3^1	18198,3		
		104,2	
$\overline{f}_3^1$	18259,2		
		113,4	
d_4^1	18302,5		
		135,5	
$\overline{f}_4^1$	18372,6		
		141,0	
d_5^1	18438,0		
		166,7	
$\overline{f}_5^1$	18513,6		
$\overline{f}_6^1$	18680,3		
D_1^1	20607,0		$P^1, \overline{D}^1, F^1$
		81,3	
D_2^1	20688,3		
		140,7	
D_3^1	20829,0		
		204,0	
D_4^1	21033,0		
G_3^1	21841,4		F^1
		122,0	
G_4^1	21963,4		
		157,7	
G_5^1	22121,1		
		192,9	
G_6^1	22314,0		
$\overline{F}_2^1$	23088,1		$\overline{D}^1, F^1$
		122,5	
$\overline{F}_3^1$	23210,6		
		142,5	
$\overline{F}_4^1$	23353,1		
		166,8	
$\overline{F}_5^1$	23519,9		

Bezeichnung	Termgröße	Aufspaltungen			Kombinierende Terme
$\bar{p}_2^1$	24648,3				$\bar{D}^1$, $\bar{d}^1$
p_3^1	24728,0	79,7			
$\bar{P}_1^1$	24770,7				P^1, $\bar{D}^1$, $\bar{d}^1$
$\bar{f}_1^2$	24789,4	110,7			F^1, $\bar{d}^1$
$\bar{f}_2^2$	24830,3		144,4	40,9	
$\bar{p}_4^1$	24838,7			68,5	
$\bar{f}_3^2$	24898,8				
$\bar{P}_2^1$	24915,1			94,1	
$\bar{f}_4^2$	24992,9		215,9		
$\bar{f}_5^2$	25111,5			118,6	
$\bar{P}_3^1$	25131,0			142,0	
$\bar{f}_6^2$	25253,5				
$\bar{F}_2^2$	25930,4				$\bar{D}^1$, F^1, $\bar{d}^1$
$\bar{F}_3^2$	26004,1	73,7			
X_4	26022,0	117,8			$\bar{D}^1$, F^1, $\bar{d}^1$
$\bar{F}_4^2$	26121,9				
Y_5	26172,0				$\bar{D}^1$, F^1, $\bar{d}^1$
D_1^2	26182,8				P^1, $\bar{D}^1$, F^1
D_2^2	26249,5	223,0	66,7		
$\bar{F}_5^2$	26344,9		103,2		
D_3^2	26352,7				
d_1^2	26397,7		127,5		$\bar{D}^1$, F^1, $\bar{d}^1$
d_2^2	26437,8	40,1			
D_4^2	26480,2	68,2			
d_3^2	26506,0	98,9			
d_4^2	26604,9	133,5			
d_5^2	26738,4				
d_1^3	28313,6				d^1
d_2^3	28368,7	55,1			
d_3^3	28462,2	93,5			
d_4^3	28595,7	133,5			
d_5^3	28768,1	172,4			
$\bar{p}_4^2$	29203,0				$\bar{d}^1$
$\bar{p}_5^2$	29296,6	93,6			
$\bar{p}_6^2$	29418,3	121,7			
$\bar{P}_1^2$	30021,7				P^1, $\bar{D}^1$
$\bar{P}_2^2$	30094,7	73,0			
$\bar{P}_3^2$	30120,9	26,2			
G_3^2	31398,3				F^1
G_4^2	31541,2	142,9			
G_5^2	31721,8	180,6			
G_6^2	31937,2	215,4			
$\bar{F}_3^3$	32767,9				$\bar{D}^1$, F^1
		78,9			

Bezeichnung	Termgröße	Aufspaltungen	Kombinierende Terme	Bezeichnung	Termgröße	Aufspaltungen	Kombinierende Terme
$\overline{F}_5^3$	32846,8	78,9		D_2^3	34537,3	59,9	
$\overline{F}_4^3$	32988,9	142,1		D_3^3	34619,6	82,3	
$\overline{F}_3^3$	33155,4	166,5		D_4^3	34747,1	127,5	
δ_2^1	33976,9	89,7	P^1, $\overline{D}^1$, F^1	$\overline{P}_1^3$	39237,2	11,6	P^1, $\overline{D}^1$
δ_3^1	34065,7			$\overline{P}_2^3$	39248,9	173,9	
D_1^3	34477,4	59,9	$\overline{D}^1$, F^1	$\overline{P}_3^3$	39422,8		

manche Terme von gleichem Azimutalquantum zum Teil ungefähr gleiche Aufspaltungen haben. Dies ist der Fall bei d^2 und d^1, D^2 und $\overline{D}^1$, F^3 und F^1:

	d^2 hat die Aufspaltungen:	133,5	98,9	68,2	40,1
	d^1 „ „ „	113,4	91,2	66,9	40,9
ebenso	D^2 „ „ „	127,5	103,2	66,7	
	$\overline{D}^1$ „ „ „	137,2	102,3	63,3	
und	$\overline{F}^3$ „ „ „	166,5	142,1	78,9	
	F^1 „ „ „	166,8	142,5	122,5	

Dasselbe Verhalten zeigen manche Terme im Mg[1]) $(2p_i - 2\overline{p}_j)$, Al^{+}[2]) $(mp_i - n\overline{p}_j)$, Si[3]) $(2p_i - n\overline{p}_j)$, Cr[4]) $(d^a - d^c)$. Wie man sieht, sind es fast immer heteromorphe Terme (gleicher Laufzahl?), die gleich aufgespalten werden.

G. Termschema.

Wir gehen nun dazu über, das in der vorigen Tabelle zusammengestellte Termsystem des Spektrums in der bekannten Weise graphisch darzustellen. In der folgenden Figur sind Sextett-, Quartett- und Dublettterme durch die Zeichen ×, ○, ⊕ unterschieden. Die Verbindungslinien bedeuten die Multipletts, ihre Projektionen auf die ν-Skale geben eine mittlere Wellenzahl der Kombination. Am häufigsten kombinieren im Vanadiumspektrum Terme von höherem Azimutalquantum, nämlich F- und

[1]) Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren 1922, S. 101; siehe auch Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Auflage, S. 582, Anm. 1.

[2]) Paschen-Götze, S. 126.

[3]) Paschen-Götze, S. 135.

[4]) Catalán, An. de la Soc. Españ. de Fis. y Quim. **21**, 84, 1923.

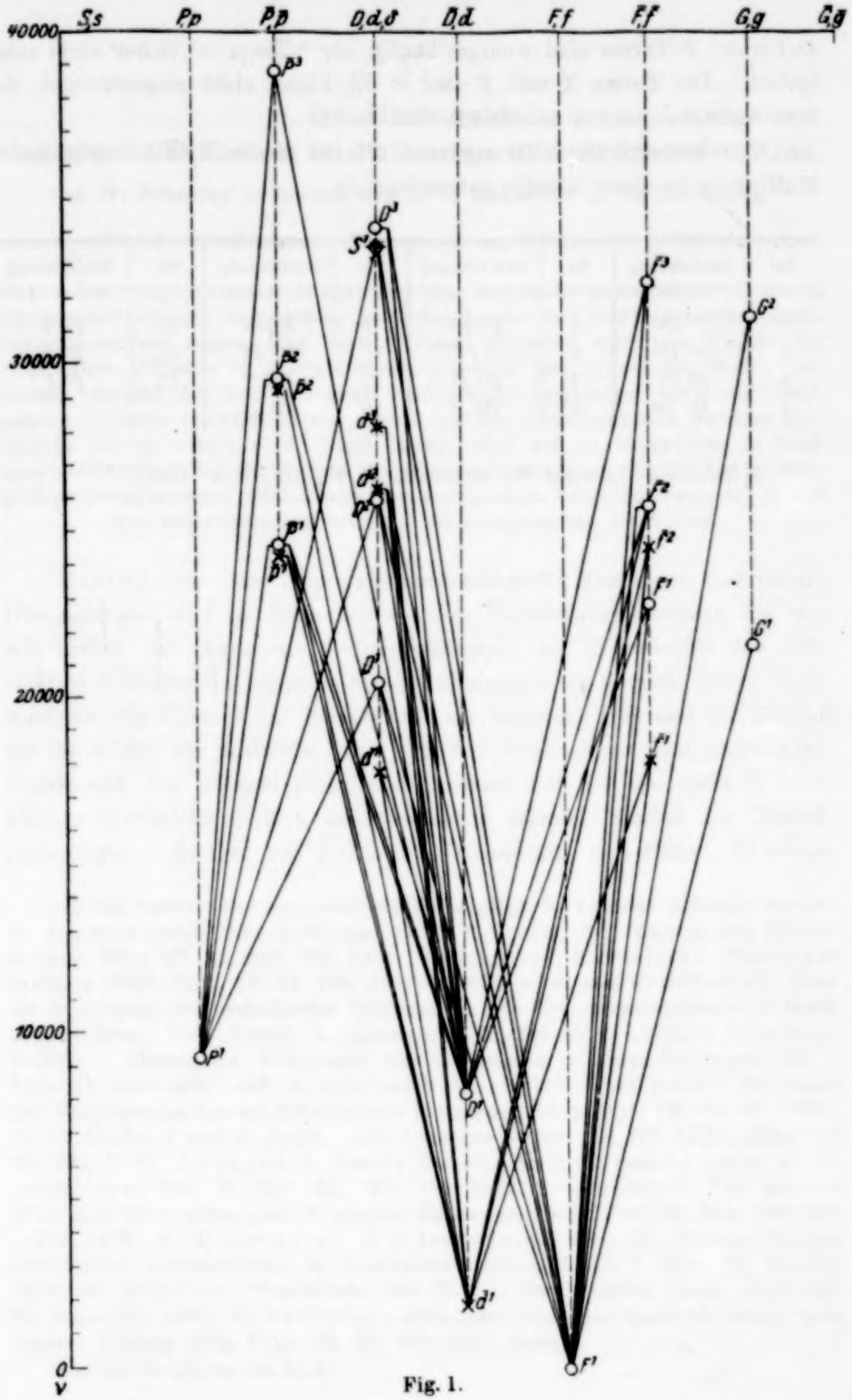


Fig. 1.

D-Terme; *P*-Terme sind weniger häufig, ein *S*-Term ist bisher nicht analysiert. Die Terme *X* und *Y* sind in die Figur nicht eingezeichnet, da ihre Azimutalquanten unbekannt sind.

Zur besseren Orientierung sind alle in dieser Arbeit angegebenen Multipletts in einer Tabelle aufgeschrieben.

Nr.	Bezeichnung	Nr.	Bezeichnung	Nr.	Bezeichnung	Nr.	Bezeichnung
1	$P^1\,D^1$	5	$P^1\,\overline{P}^2$	9	$F^1\,d^1$	13	$\overline{D}^1\,\delta$
2	$P^1\,D^2$	6	$\bar{d}^1\,\bar{f}^1$	10	$F^1\,\bar{f}^2$	14	$F^1\,\delta$
3	$P^1\,\overline{F}^3$	7	$F^1\,\bar{f}^1$	11	$\bar{d}^1\,\overline{P}^1$	15	$P^1\,\delta$
4	$D^1\,\overline{F}^3$	8	$\overline{D}^1\,d^2$	12	$\overline{D}^1\,\bar{p}^1$		

München, Institut für theoretische Physik, Nov. 1924.

Quasineutrale elektrische Diffusion im ruhenden und strömenden Gas.

Von **W. Schottky** in Rostock und **J. v. Issendorff** in Charlottenburg.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1924.)

Es werden einige Versuche beschrieben, die die starke Beeinflußbarkeit der in Hg-Dampfentladungen auftretenden seitlichen Ionen- und Elektronenströme durch Dampfströmungen zeigen. Zur Deutung dieser Versuche wird eine Theorie der elektrischen Diffusion in quasineutralen, ruhenden und strömenden Gasen entwickelt, die für den Fall der positv und negativ unipolaren, sowie der ambipolaren Diffusion vollständig durchgeführt und für einige praktisch wichtige Spezialfälle durchgerechnet wird. Diese Theorie wird auf die Wandströme in Großgleichrichtern und die angestellten Beeinflussungsversuche angewandt und zu einer größenordnungsmäßigen Bestimmung der ambipolaren Diffusionskonstante in der Quecksilberentladung benutzt. Zusammenfassung am Schluß.

Einleitung. Etwa ein Jahr zurückliegende Messungen und neuere Überlegungen sind im folgenden zu einer Darstellung vereinigt, die, wie wir hoffen, die begonnene Ordnungstätigkeit auf dem Gebiet der elektrischen Diffusionsvorgänge in Gasentladungen einen Schritt weiter führt. Nachdem die Theorie der Wandströme im ruhenden Gas und ihr Einfluß auf die Bilanz der positiven Säule[1]) in den Grundzügen fertiggestellt ist, richtet sich das nächste praktische Interesse auf den besonders in technischen Großgleichrichtern außerordentlich starken Einfluß der Dampfströmungen. Hierbei hat jedoch die Behandlung von Fällen, in denen

[1]) Wir heben, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, folgende Arbeiten hervor: M. Schwienhorst, Diss. Göttingen, 1903; R. Holm, Zur Theorie des Glimmstromes, Phys. ZS. **15**, 246, 782, 1914; **19**, 549, 1918: R. Seeliger, Theorie der positiven Säule, Phys. ZS. **15**, 780, 1914; M. Schenkel und W. Schottky, Über die Beteiligung des metallischen Gehäuses an den Entladungsvorgängen in Großgleichrichtern, Wiss. Veröff. d. Siemenskonz. **2**, 252—274, 1922; A. Günther-Schulze, Dissoziation, Temperatur und Dampfdruck im Quecksilberbogen, ZS. f. Phys. **11**, 260—283, 1922; A. Günther-Schulze, Der Normalgradient von Gasen und Gasgemischen bei der selbständigen Entladung, ZS. f. Phys. **22**, 70—97, 1924; M. Dällenbach und G. Jahn, Lichtelektrische Ströme von 100 Amp?, Phys. ZS. **24**, 265, 1923; I. Langmuir, Positive ion currents in the positive column of the mercury arc, Gen. El. Rev. **26**, 731—735, 1923; I. Langmuir, The pressure effekt and other phenomena in gaseous discharges, Journ. Franklin Inst. **196**, 751—762, 1923; W. Schottky und J. v. Issendorff, Über die Wärmewirkungen kathodischer Gehäuseströme in Quecksilberentladungen, ZS. f. Phys. **26**, 85—94, 1924; W. Schottky, Wandströme und Theorie der positiven Säule, Phys. ZS. **25**, 342—348, 1924; W. Schottky, Diffusionstheorie der positiven Säule, Innsbrucker Vortrag 1924, Phys. ZS. **25**, 635—640, 1924.

gleichzeitig Neubildung von Trägern und eine Bewegung des Gases stattfindet, nicht das größte Interesse; es erscheint zunächst einfacher und aufschlußreicher, die Beeinflussung der einfachen Diffusionsvorgänge durch die Gasströmungen zu untersuchen.

Hinweise auf derartige Einflüsse liegen vor in den abnorm hohen, durch reine Diffusion nicht erklärbaren Wandströmen in Großgleichrichtern (Größenordnung bis 100 Amp.). Unsere im folgenden geschilderten Versuche arbeiten unter bereits etwas definierteren Verhältnissen; wir untersuchen die in einen seitlichen Stutzen fließenden Ionen- und Elektronenströme, indem wir durch Heizen oder Abkühlen des auf dem Boden des Stutzens befindlichen Quecksilbers die Gasströmungsverhältnisse verändern. Für die theoretische Diskussion dieser an sich noch ziemlich rohen Versuche erweist sich jedoch eine allgemeinere Basis als notwendig; es ist die Theorie der elektrischen Diffusion in quasineutralen Gasen sowohl für ruhendes wie für strömendes Gas von allgemeinen Gesichtspunkten aus zu behandeln. Dabei heben sich von selbst drei Fälle als besonders einfach heraus; der der positiv unipolaren, der ambipolaren und der negativ unipolaren Diffusion. Es ergeben sich Kongruenzsätze, die diese drei Extremtypen, sowohl bei ruhendem wie bei stömendem Gas, aufeinander zurückzuführen gestatten. Die wichtigsten Spezialfälle, die sich zum Teil mit den Townsendschen Diffusionsuntersuchungen in gasdurchströmten Zylindern berühren, werden diskutiert. Zum Schluß wird die entwickelte Theorie dazu benutzt, um einige Schlüsse quantitativer Art aus den vorliegenden Versuchen zu ziehen.

A. Versuche.

Am unteren Teile eines Glasgleichrichters für 60 Amp. war (Fig. 1) ein schräg abwärts führender Stutzen in Form eines Reagenzglases angebracht worden, so daß sich kondensiertes Quecksilber darin ansammeln und durch Erhitzen mittels eines Bunsenbrenners wieder in das Gefäß zurückverdampft werden konnte. An dem Stutzen befanden sich zwei Einschmelzungen, die die Stromzuführungen sowohl zu dem angesammelten Hg als auch zu einem darüber befindlichen zum Glasrohr koaxialen Ring aus Eisenblech bildeten. Beide konnten also als Elektroden verwandt werden; meistens wurde jedoch nur der Ring benutzt, da die Ströme zum Quecksilber unmeßbar klein waren, außer wenn das Quecksilber gekühlt wurde.

1. Ring auf kathodischem Potential. Zunächst wurde an den Ring das Potential der Kathode gelegt und an einem zwischengeschalteten

Galvanometer von Siemens & Halske (175 Ohm-Instrument, 1 Skalenteil $= 0{,}57 \cdot 10^{-6}$ Amp.) der zeitliche Gang des vom Ring abfließenden Stromes beobachtet, wenn der Gleichrichter mit 40 Amp. Gleichstrom belastet wurde. Wie Fig. 2 zeigt, steigt der zum Ring gelangende Strom positiver Ionen zunächst von $2 \cdot 10^{-6}$ Amp. langsam an, bis er bei etwa dem 100fachen Wert ein Maximum erreicht. Wie der Hg-Beschlag und die Erwärmung der Glaswände anzeigt, ist die Kondensation jetzt bereits bis in die Nähe des Ringes vorgedrungen. Mit weiter zunehmender Erwärmung des Stutzens nimmt der Ringstrom wieder ab, um sich einem Grenzwert zu nähern, dessen Höhe bei mehreren Versuchen stark schwankte. Nun wurde das angesammelte Hg während $2^1/_2$ Minuten erhitzt. Dadurch ging das Galvanometer vollkommen auf Null zurück. Dasselbe wurde später nochmals wiederholt; jedesmal sank der Strom auf Null, um nach Fortnehmen des Bunsenbrenners sogleich wieder stark anzusteigen, wobei stets ein höheres Strommaximum erreicht wurde als beim vorangehenden Mal. Diese Darstellung zeigt, daß der kathodische Nebenstrom in vitaler Weise von der Geschwindigkeit des auf die Nebenelektrode zu oder von ihr wegströmenden Dampfes abhängt. Schon durch verhältnismäßig geringe Gegenströmung beim Beginn des Siedens wird der vom Ring abfließende Strom vollständig ausgelöscht.

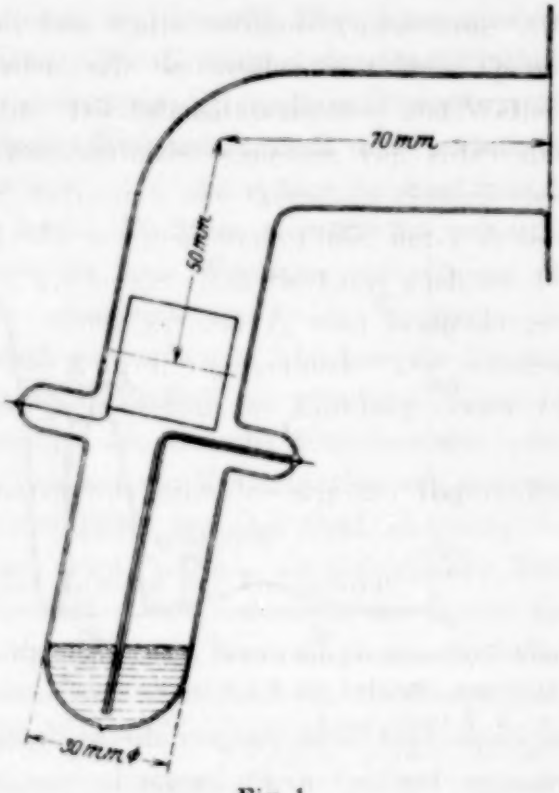


Fig. 1.

Den hier geschilderten Versuch hatten wir zunächst als eine Bestätigung einer früher[1]) geäußerten Vermutung aufgefaßt, indem wir annahmen, daß das durch die Dampfströmung nach der Nebenelektrode hin beförderte oder von ihr zurückgehaltenen Agens in den angeregten Hg-Atomen zu suchen sei, die von der Dampfströmung aus der Haupt-

[1]) „Lichtelektrische Ströme von 100 Amp.?“ Phys. ZS. **24**, 350, 1923.

entladung herausgerissen würden. Zwei weitere Versuche haben uns jedoch in dieser Meinung schwankend gemacht. Erstens gelang es nicht, den bei einem gewöhnlichen oder konvektiven lichtelektrischen Effekt doch sicher zu erwartenden Materialeinfluß der Nebenelektrode festzustellen. An verschiedenen kleinen zylindrischen Elektroden aus Ta, Ni und Fe, die an Stelle des oben beschriebenen Eisenringes in symmetrischer Anordnung in den Stutzen eingesetzt wurden, war kein Unterschied der aufgenommenen Nebenströme festzustellen, der nicht durch die geringe unbeabsichtigte Unsymmetrie der drei Elektroden zu erklären gewesen wäre. Zweitens zeigte sich bei einem Versuch, wo das (gekühlte) Bodenquecksilber als Nebenelektrode benutzt wurde, und in einem kurz über dem Quecksilber seitlich angebrachten weiteren Ansatzstutzen ein Metallzylinder als Auffangelektrode verwendet wurde,

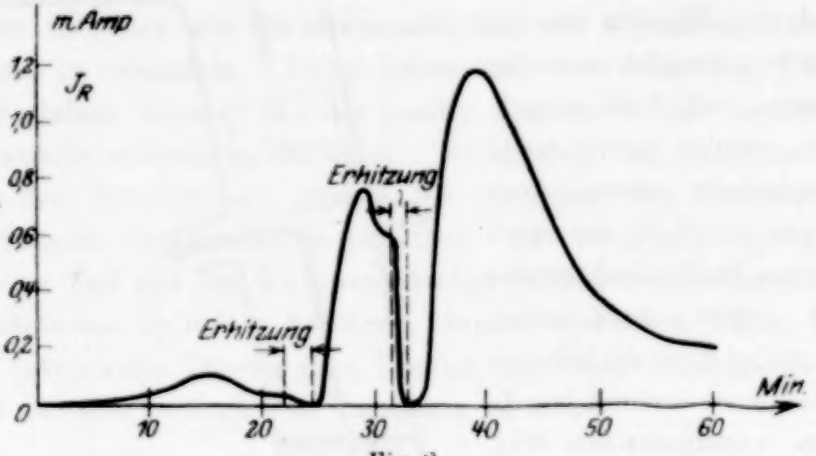


Fig. 2.

daß diese Elektrode (zu der direkt keine merkliche Dampfmenge hineingelangen konnte) nicht imstande war, von den nach der konvektiven Anregungshypothese am Bodenquecksilber ausgelösten Elektronen auch nur einen andeutungsweisen Bruchteil aufzufangen, während der von der Hg-Elektrode abfließende Strom von der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-3} Amp. war.

Nachdem nun durch Arbeiten Langmuirs und unsere energetischen Messungen der Ionencharakter der kathodischen Nebenentladung außer Frage gestellt ist, handelt es sich darum, den fundamentalen Einfluß der Dampfstrahlgeschwindigkeit auf den Effekt auf der Basis der Diffusionstheorie zu erklären. Diskutieren wir zunächst qualitativ die Verhältnisse.

Im Anfangszustand kondensiert sich alles aus der Hauptentladung in den Stutzen hineinströmende Quecksilber am Anfang des Stutzens:

in der Nähe des Ringes haben wir noch Zimmertemperatur, freie Atomweglängen von etwa 10 cm, und keine merkliche Gasströmung. Elektronen und positive Ionen können sich hier noch praktisch ungehemmt fortbewegen, doch ist die Chance, daß sie an der Glaswand absorbiert und dort rekombiniert werden, sehr viel größer, als daß sie bis zum Ring gelangen; daher der im Verhältnis zu den sonst beobachteten Wandströmen außerordentlich geringe Ionenstrom. (Auch der Knick mag hier eine größere Rolle spielen.)

Schreitet nun im Laufe des Versuches die Kondensation immer weiter in den Stutzen vor, so können wir dreierlei Beeinflussungen des positiven Ionenstromes unterscheiden. Die Erhöhung des Dampfdruckes ergibt einen ungünstigen Einfluß, indem sie die spontane Bewegung der Elektronen und Ionen in longitudinaler Richtung hemmt, einen günstigen, indem sie den Wandverlust herabsetzt. Wie die später durchzuführende Theorie zeigen wird, heben diese beiden Einflüsse einander im ruhenden Gase weitgehend auf; es bleibt — die freie Weglänge klein gegen die Rohrdimensionen vorausgesetzt — nur eine der freien Weglänge der Ionen, also dem reziproken Gasdruck proportionale Abnahme des Stromes mit dem Druck. Von überwiegendem Einfluß im günstigen Sinne ist dagegen ein dritter Umstand, nämlich die einfache Mitnahme der positiven Ionen und Elektronen durch den mit der Kondensation verbundenen Gasstrom. Sobald dessen Geschwindigkeit von der Größenordnung der seitlichen Diffusionsgeschwindigkeit wird, werden die elektrischen Teilchen in immer steigendem Maße, statt zur Glaswand in das Innere des Stutzens hineingetragen, und man übersieht, daß, wenn die Gasgeschwindigkeit groß gegen die radiale Diffusionsgeschwindigkeit ist, überhaupt praktisch alle Teilchen, die in den Stutzen eindringen, auch bis zu seinen untersten Teilen gelangen müssen.

Wird nun das Quecksilber auf dem Boden des Stutzens erwärmt, so sinkt, bei gleichzeitigem weiteren Steigen des Gasdruckes, die Strömungsgeschwindigkeit, und nach einiger Zeit wird ein Zustand erreicht, wo, bei etwa 0,1 mm Gasdruck, die Strömung im Stutzen zur Ruhe kommt. Dann ist die Chance für die Ionen und Elektronen, in größere Tiefen des Stutzens einzudringen, wieder sehr gering: die Theorie zeigt, daß der in longitudinaler Richtung durch den Querschnitt des Stutzens hindurchtretende Strom von Elektronen und positiven Ionen auf jeden Durchmesser, um den man sich vom Eingang des Stutzens entfernt, um etwa zwei Zehnerpotenzen, also unter unseren Verhältnissen: 3 cm Durchmesser, 12 cm Entfernung, auf etwa den 10^{8}. Teil des in den Eingang

des Stutzens eintretenden Stromes sinken muß. Damit wird das völlige Verschwinden des Stromes, schon bei relativ geringer Heizung des Bodenquecksilbers, verständlich.

Daß nach dem Entfernen des Brenners der beobachtete Ionenstrom einen Anstieg zu etwa 7 mal größeren Endwerten zeigt, deuten wir als Einfluß elektronenaffiner Fremdgase, die durch den Quecksilberdampfstrom in den Stutzen hineingepreßt werden. (Im Gefäß war der Fremdgasdruck am Anfang des Versuches, der übrigens unter dauerndem Pumpen ausgeführt wurde, etwa noch 0,001 mm Hg.) Durch die Rückdestillation wird das Bodenquecksilber wie der Stutzen von Gasen gereinigt, und da jetzt die ganze Wand des Stutzens schon erwärmt ist, kann nach Entfernen der Flamme die Kondensation bis zu den tieferen Teilen des Stutzens gelangen, ehe größere Mengen von Fremdgasen in den Stutzen gepreßt sind. Die Zunahme der Fremdgase bei Fortdauer des Versuches bewirkt dann (ebenso wie hinter dem ersten Maximum) ein zeitliches Absinken. Nach dem zweiten Erwärmen steigt dann der beobachtete Strom noch weiter an, diesmal aber nur etwa in dem Verhältnis 3 : 2. Wahrscheinlich befinden wir uns bei dem Strommaximum von etwa 1 mA schon im Zustand weitgehender Reinheit des Hg-Dampfes im Stutzen.

Die herabdrückende Wirkung der Fremdgase auf den positiven Ionenstrom erklären wir uns durch das Einfangen von Elektronen seitens der O_2- und H_2O-Moleküle, wodurch ihre Bewegung größenordnungsmäßig verlangsamt und außerdem die Wahrscheinlichkeit einer Wiedervereinigung mit den Hg^+-Ionen größenordnungsmäßig erhöht wird.

Daß wir in der bisherigen Diskussion immer gleichzeitig von Elektronen und Ionen gesprochen haben, ist in dem bekannten Zusammenhang $\mu^+ \sim \mu^-$ begründet, der bei nicht zu geringen Stromstärken und Drucken aus Raumladungsgründen überall im Innern des Diffusionsraumes bestehen muß (Bedingung der Quasineutralität). Dieser Zusammenhang bedingt, wie wir sehen werden, eine enge Kopplung auch der Bewegung der positiven und negativen Teilchen; eine Kopplung, die jedoch je nach den Eigenschaften der absorbierenden Wände (leitend negativ, isoliert, leitend positiv) verschieden ist. Diese Kopplung muß auch zur Erklärung der gleich zu beschreibenden Erscheinungen bei positiven (anodischen) Ringpotentialen herangezogen werden.

Daß der bei Kathodenpotential des Ringes beobachtete Ionenstrom zugleich der Sättigungsstrom positiver Ionen war, ging aus einer Beobachtungsreihe hervor, bei der abwechselnd das Kathodenpotential und ein hohes negatives Potential (— 50 Volt gegen Kathode) an den Ring

gelegt wurde. Der Strom vergrößerte sich hierbei nur um etwa 15 Proz., einen im Verhältnis zu den sonstigen Variationen zu vernachlässigenden Betrag.

2. Ring auf anodischen Potentialen. Steigert man das Potential des Ringes, bis er zur Anode wird, so erhält man eine Charakteristik, auf deren Gestalt sowohl die Stärke der Hauptentladung als auch das Entwickeln von Gegendampf großen Einfluß besitzen. In Fig. 3 sind

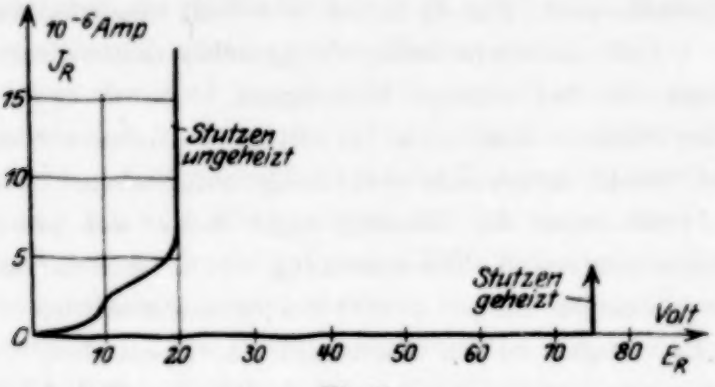


Fig. 3.

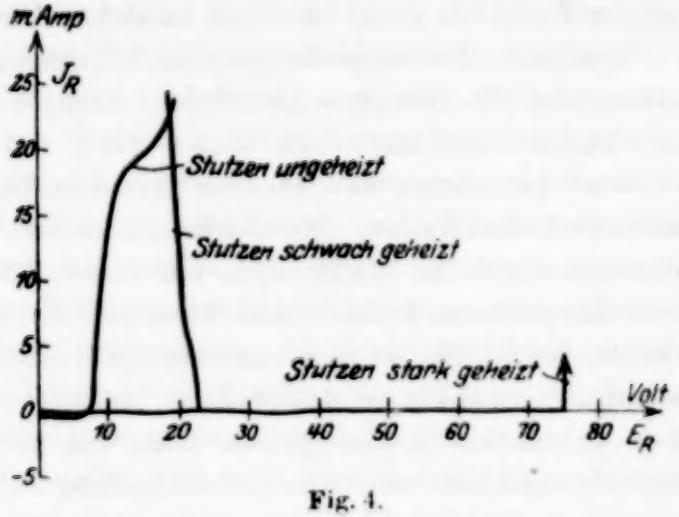


Fig. 4.

die Stromspannungscharakteristiken für eine Hauptentladung von 6 Amp. bei ungeheiztem bzw. geheiztem Stutzen dargestellt, während Fig. 4 das gleiche für eine Hauptentladung von 40 Amp. bei ungeheiztem, schwach und stärker geheiztem Stutzen zeigt. Im Fall der Fig. 3 findet wegen des geringen Betriebsstromes keine merkliche Kondensationsströmung in den Stutzen hinein statt, hier kann also im ungeheizten Zustand eine elektrische Strömung in den Stutzen hinein nur durch spontane oder

elektrisch erzwungene Bewegung der Ladungsträger selbst erfolgen. Es ist bemerkenswert, daß schon bei einem Ringpotential E_R von + 2 Volt gegen Kathode ein merklicher Ausschlag des Instrumentes beginnt, d. h. Elektronen vom Ring absorbiert werden, die, falls sie von der Gefäßkathode stammten, überhaupt keinen wesentlichen Geschwindigkeitsverlust längs eines Weges von etwa 20 cm erlitten haben dürften, wenn man keine abnorm hohe Austrittsgeschwindigkeit an der Kathode voraussetzt. Bei 40 Amp. Hauptstrom und nach Eintritt der vollen Kondensationsströmung zeigt die Charakteristik (Fig. 4) bis zu + 8 Volt einen kathodischen und oberhalb + 8 Volt einen anodischen Stromverlauf mit bedeutend höheren Absolutwerten als bei 6 Amp. Hauptstrom. Durch beginnende Verdampfung im Stutzen wird nun bei Ringpotentialen zwischen 8 und 20 Volt der Strom sehr rasch vollständig aufgehoben. Bei stärkerem Gegendampf tritt auch die Zündung nicht mehr, wie zuerst, bei etwa - 20 Volt ein, sondern die Zündspannung erhöht sich beträchtlich. Es konnten Ringpotentiale bis zu + 100 Volt erreicht werden, ehe die Zündung eines Lichtbogens in den Stutzen hinein einsetzte.

Es erscheint zunächst überraschend, daß hier Elektronen so vollständig vom Dampf mitgenommen und mit ihm zur Umkehr gebracht werden können, während sie doch bei einer mittleren Geschwindigkeit $\mathfrak{B} = 1$ Volt [1]) zweifellos eine so große spontane Diffusionsgeschwindigkeit haben müßten, daß die Dampfgeschwindigkeit dagegen nicht in Betracht kommt. Das erklärt sich jedoch wieder durch den infolge der Bedingung $n^+ \sim n^-$ geforderten zwangsweisen Zusammenhang zwischen der Elektronen- und Ionendiffusion. Die Elektronen können, wie überall, so auch in den inneren Teilen des Stutzens nur in derselben Zahl vorhanden sein wie die positiven Ionen. Absorbiert nun die Wand gleichviel Teilchen beider Vorzeichen, so muß eine ständige Nachlieferung auch von positiven Ionen in das Innere des Stutzens hinein stattfinden und die Verhältnisse werden bis in eine gewisse Nähe von der positiv aufgeladenen Elektrode dieselben sein wie bei ambipolarer Diffusion, d. h. die Dichte, und damit die erzielbaren Ströme werden um viele Zehnerpotenzen kleiner sein als am Anfang des Stutzens. Eine strömende Bewegung des Gases wird aber, indem sie die Wanderungsgeschwindigkeit der potitiven Ionen in den Stutzen hinein erhöht oder vermindert, die

[1]) Von I. Langmuir und von uns (Phys. ZS. **25**, 345, 1924) wurden derartige ungeordnete Geschwindigkeiten festgestellt. $\mathfrak{B} = 300 \frac{kT^-}{e}$ T^- „Temperatur" der ungeordneten Bewegung der Elektronen.

Dichte der positiven Ionen und damit auch die Elektronenströme intensiv beeinflussen können, und zwar kommt offenbar auch hier das Verhältnis der Gasgeschwindigkeit zur Diffusionsgeschwindigkeit der positiven Ionen in Frage.

Eine genauere Einsicht in diese Verhältnisse wird die im folgenden Teil ausgeführte Theorie geben.

3. Diskussion einiger Einzelheiten der Beobachtungen. Sind mit diesen Überlegungen die Hauptzüge der gefundenen Ergebnisse — Unterdrückung des kathodischen und anodischen Nebenstromes bei annähernd gleicher Erwärmung des Bodenquecksilbers — verständlich gemacht, so bedürfen doch einige Details noch einer näheren Erörterung.

a) Unterschiede für starke und schwache Betriebsströme. ohne Gegendampf. Zunächst fällt auf der Unterschied der Charakteristik zwischen 0 und 10 Volt Ringpotential für die beiden verschiedenen Betriebsströme 6 und 40 Amp. Im ersten Falle haben wir in diesem Gebiet einen Elektronenstrom, im zweiten einen Ionenstrom. Wir erklären uns dies folgendermaßen. Bei 6 Amp. Betriebsstrom ist, wie schon bemerkt, kein merklicher Kondensationsstrom in den Stutzen hinein vorhanden, der Dampfdruck überdies gering. Infolgedessen werden fast alle in die Öffnung des Stutzens gelangenden positiven Ionen sich vor Erreichung der Ringelektrode an den Wänden niederschlagen, der untere Teil des Stutzens wird ionenfrei sein. Arbeitet man mit Meßinstrumenten von etwa 10^{-4} Amp. pro Skalenteil, so wird man überhaupt keinen Strom wahrnehmen, da bei den gegebenen Entfernungen und Rohrweiten Ströme von dieser Größenordnung aus Raum- und Wandladungsgründen nur auf quasineutralem Wege, d. h. bei Gegenwart ebenso vieler positiver Ionen wie negativer Teilchen, zur Ringelektrode gelangen könnten. Mißt man jedoch in der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-5} Amp., so braucht die Bedingung der Quasineutralität nicht mehr erfüllt zu sein, Elektronen können unter Ausbildung schwacher Raumladungen, auch den ionenfreien Raum passieren. Im ersten Teil der Kurve oberhalb $E_R = 0$ werden wir wahrscheinlich sogar eine reine, durch Raumladungen unbeeinflußte „Aufladungskurve“ vor uns haben; da nämlich das mittlere Potential am Eingang des Stutzens zu etwa 12 bis 15 Volt (gegen Kathode) anzusetzen ist, am Ring dagegen 2 bis 5 Volt (gegen Kathode) beträgt, so wird vom Eingang des Stutzens bis zum Ring ein ständiger Potentialabfall stattfinden [1]), der nur von Elektronen mit Anfangsenergien $>$ 10 bis 12 Volt

[1]) Vgl. hierzu die Theorie des niedervoltigen Bogens von Langmuir und Compton, Nature **112**, 51, 12. Juli 1924.

überwunden werden kann. Der Hinweis auf die Existenz derartig schneller Elektronen — in anderen Fällen wird ihr direkter Nachweis durch die gleichzeitig auftretenden positiven Ionenströme unmöglich gemacht — scheint uns ein beachtenswertes Nebenresultat unserer Versuche.

Mit wachsendem E_R steigt sodann der Ringstrom, und die Aufladungskurve, die durch die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in der Hauptentladung bestimmt ist, geht, vermutlich bei etwa 10 Volt, in eine Raumladungskurve über, indem zunächst unmittelbar am Ring, dann irgendwo im Stutzen, und schließlich nahe dem Eingang desselben die Potentialschwelle auftritt, die den Strom begrenzt. Aus den Druckdaten (freie Weglänge der Elektronen etwa 70 cm) und aus der Absolutgröße der Ströme ist zu schließen, daß wir es wesentlich mit den Raumladungserscheinungen im Vakuum zu tun haben. Bei noch höheren Ringpotentialen ist Ionisierung zwischen Raumladungsschwelle und Ring möglich; trotz des geringen Dampfdruckes genügen die wenigen erzeugten positiven Ionen, um die Raumladungsschwelle zu schwächen und schließlich ganz aufzuheben, der Ring beginnt als normale Anode zu wirken.

Bei der „ungeheizten" Kurve für 40 Amp., deren Diskussion wir gleich hier zum Vergleich anschließen wollen, haben wir eine starke Dampfströmung in den Stutzen hinein, große Dampf- und Ladungsdichten, starke Ströme (Bedingung der Quasineutralität), keine Raumladungswirkungen. Wegen der Bedingung $n^+ \sim n^-$ ist im Stutzen keine relative Verarmung an positiven Ionen im Verhältnis zu den Elektronen möglich, der Ionenstrom ist relativ viel größer als bei 6 Amp. Hauptstrom, infolgedessen geht die Stromkurve erst etwa bei $E_R = 8$ Volt durch Null hindurch. Der weitere Anstieg gibt dann, beim Fehlen von Raumladungen, im wesentlichen die Geschwindigkeitsverteilung der bis in die Nähe des Ringes gelangten Elektronen wieder. Die eintretende Sättigung oberhalb 10 Volt erklären wir (anders als bei der 6 Amp.-Kurve) durch die begrenzte Nachlieferung der — ja durch Wanddiffusion verloren gehenden — positiven Ionen seitens der Dampfströmung; dadurch ist die Dichte n^+, mithin auch die Dichte n^- und somit der Elektronenstrom begrenzt. Bei den höheren Potentialen tritt Neubildung positiver Ionen durch Ionenstoß, Erhöhung des Elektronenstromes usw. bis zur Erreichung beliebiger Stromstärken und normaler Anodenfunktion des Ringes auf.

b) Einfluß des Gegendampfes auf die Ionenströme, die Zündungsfrage, die ungezündeten Elektronenströme. Durch ganz ähnliche Beobachtungen ist nun auch das offenbar ganz

verschiedenartige Verhalten des kathodischen (Ionen) und anodischen (Elektronen) Stromes zur Ringelektrode bei Gegendampf zu erklären. Während bei kathodischen Ringpotentialen eben nur so viel Ionen am Ring niedergeschlagen werden können, als durch die Dampfströmung im Zusammenwirken mit der ambipolaren (oder der ihr sehr ähnlichen positiv unipolaren) Diffusion in die Nähe des Ringes geführt werden, ist für die Elektronen bei Ringpotentialen oberhalb 15 bis 20 Volt die Möglichkeit der Neubildung von Ionen in unmittelbarer Nähe des Ringes gegeben.

Dadurch werden oberhalb dieser Potentiale zwei Zustände möglich: ein „ungezündeter", in dem die positiven Ionen nur durch Strömung und ambipolare Diffusion in die Nähe des Ringes gelangen und zusammen mit den Elektronen, schon vor dem Ring praktisch auf die Dichte Null absinken, sobald die Dampfströmung nicht stark genug oder gar eine Gegenströmung vorhanden ist. (Die Bedingung der Quasineutralität wird mit Erhöhung des Dampfdruckes verschärft.) Sind aber, aus irgendwelchen Gründen, einmal Elektronen in das ladungsarme Gebiet in der Nähe des Ringes gelangt, so können sie, durch das Feld des Ringes beschleunigt, neue Ionen bilden, die dann die Bahn für weitere Elektronen frei machen und schließlich zu dem „gezündeten" Zustand führen können, in dem der Strom unbegrenzt, die Spannung aber durch die bekannte Bilanz der positiven Säule: Wanddiffusion contra Neuerzeugung durch Elektronenstoß, gegeben ist. Daß hierbei die Spannung nach der Zündung sofort angenähert auf den Normalbetrag bei ruhendem Gase sinkt, ist aus der Diffusionstheorie der positiven Säule[1]) verständlich, da bei axial konstanter[2]) Strömungsgeschwindigkeit die Gewinn- und Verlustbilanz, die sich ja dann wieder nur auf das Gleichgewicht zwischen radialer Diffusion und Neubildung durch Elektronenstoß bezieht, nicht abgeändert wird. Auch der Ausbutefaktor $\varkappa$ wird durch die Strömung nicht merklich abgeändert, solange die Gasgeschwindigkeit klein gegen die ungeordnete Elektronengeschwindigkeit, d. h. 10^6 bis 10^7 cm/sec ist. Daß die Zündung bei abnehmender Strömungsgeschwindigkeit bzw. zunehmender Gegenströmung erst bei immer höheren Potentialen einsetzt, ist wohl folgendermaßen zu erklären. Im Stutzen haben wir ambipolare Diffusion, infolgedessen ein auch longitudinales Gegenfeld für die Elektronen, im annähernd ladungsfreien Raum in der Nähe der Elektrode haben wir ein ziemlich aus-

[1]) W. Schottky, Innsbrucker Vortrag 1924, Phys. ZS. **25**, 635—640, 1924.

[2]) Radiale Veränderung, wie bei dem Poiseuilleschen Strömungsgesetz, hat hier keinen Einfluß.

gedehntes beschleunigendes Feld. Es existiert also auch hier eine Potentialschwelle für die Elektronen, und der vom Ring aufgenommene Elektronenstrom hängt im wesentlichen von der Elektronendichte am Ort dieser Potentialschwelle ab. Aus der später darzustellenden Theorie geht nun hervor, daß der Potentialabfall vom Eingang des Stutzens an desto schneller erfolgt, je kleiner die Geschwindigkeit des Gases in Richtung nach dem Stutzeninnern ist. Der Tiefpunkt des Potentials ist also dann weiter vom Ring entfernt und hat einen tieferen Schwellenwert, entspricht einer kleineren Elektronendichte und einem kleineren zum Ring fließenden restlichen Elektronenstrom. Erst durch Erhöhung des Ringpotentials gelingt es, den Elektronenstrom wieder auf den früheren Betrag zu bringen; und wenn man annimmt, daß zum Einsetzen der Zündung eine ganz bestimmte Größe des zum Ring fließenden restlichen Elektronenstromes notwendig ist, so ergibt sich hieraus von selbst die notwendige Erhöhung des Zündpotentials bei abnehmender Strömungsgeschwindigkeit oder zunehmender Gegenströmung.

Es bleibt zum Schluß noch das Verhalten des vom Ring aufgenommenen Elektronenstromes zu besprechen im Potentialgebiet zwischen etwa 8 und 18 Volt, wo offenbar noch keine Stoßionisierung eintritt. In diesem Gebiet betrug bei 40 Amp. Hauptstrom und normaler Kondensation der Elektronenstrom zunächst einige Milliampere (Fig. 4). Bei Anwendung von stärkerem Gegendampf — das Übergangsgebiet haben wir leider nicht beobachtet — verschwand dieser Elektronenstrom jedoch so vollkommen, daß wir zwischen 8 und 20 Volt mit dem angewandten Instrument von $5{,}7 \cdot 10^{-7}$ Amp. pro Skalenteil überhaupt nichts mehr feststellen konnten. Erst bei höheren Potentialen traten, ohne Übergang, die oben geschilderten Zündvorgänge ein. Offenbar haben wir hier bei Gasgeschwindigkeiten gemessen, bei denen auch der Ionenstrom (Fig. 2) vollständig unmeßbar klein wurde; die Dichte der Ionen und Elektronen wird in den tieferen Teilen des Stutzens infolge des Zusammenwirkens von Geschwindigkeit und ambipolarer Wanddiffusion räumlich auf verschwindende Beträge abgesunken sein, ehe das Elektronen beschleunigende Feld der Ringelektrode eingreifen konnte.

B. Theorie der quasineutralen elektrischen Diffusionsvorgänge in ruhendem und strömendem Gas, ohne Neubildung von Trägern.

In zwei früheren Veröffentlichungen[1]) wurde bereits eine Theorie der quasineutralen Diffusionsvorgänge in Gasentladungen gegeben: es

[1]) Phys. ZS. **25**, 342 und 635. 1924.

wurde die Wand isolierend angenommen, so daß die Diffusion ambipolar vor sich gehen mußte, und es wurde aus dem Ansatz, daß die Zahl der erzeugten Teilchen beider Vorzeichen der Dichte n^- der Elektronen proportional sei, auf die Verteilung der Teilchendichten ($n^+ = n^-$) und dann weiter auf die ambipolaren Diffusionsströme, auf die radiale Potentialverteilung und schließlich auf den longitudinalen Potentialgradienten geschlossen.

Die vorstehend beschriebenen Versuche, die verschiedenen Zusammenhänge mit dem Problem der technischen Großgleichrichter aufweisen, legen es nahe, einen Teil der erwähnten Voraussetzungen auf die hier vorliegenden Verhältnisse zu übertragen, um so zu quantitativen Schlüssen zu gelangen. Wir wollen deshalb hier einige mehr oder weniger allgemeine Betrachtungen über quasineutrale Diffusionsvorgänge in ruhenden und bewegten Gasen anschließen: die Voraussetzung der Quasineutralität ($n^+ = n^-$) beschränkt uns hierbei auf die Fälle nicht zu kleiner Stromdichten (Elektronenstrom etwa $> 10^{-4}$ Amp./qcm, Ionenstrom $> 10^{-6}$ Amp./qcm), die aber bei allen technischen Anwendungen natürlich besonders wichtig sind. Diese Annahme enthebt uns aller Raumladungsbetrachtungen, die ja, sobald die geometrischen Verhältnisse nicht extrem einfache sind, zu den schwierigsten Problemen führen.

Vereinfachend gegenüber den Diffusionsvorgängen in der positiven Säule wirkt noch der Umstand, daß wir nicht nur, wie dort, von der Wiedervereinigung, sondern auch von einer Neubildung von Trägern innerhalb des untersuchten Gebietes absehen können. Unter diese Voraussetzung werden alle Diffusionsprobleme fallen, bei denen sich die Elektronen im ganzen gar nicht oder entgegen der Feldrichtung[1]) bewegen und bei denen die ungeordnete Geschwindigkeit der Elektronen infolge häufiger Zusammenstöße mit Gasatomen und mangels Zufuhr neuer Energie unter jene Beträge gesunken ist, bei denen noch eine merkliche Ionisierung durch Stoß möglich ist. Es ist anzunehmen, daß diese „Inaktivierung" der Elektronen sehr bald nach Verlassen der Hauptentladung eintritt, unabhängig davon, ob in dem seitlichen Diffusionsgebiet nur unangeregte oder auch aus der Hauptentladung mitgewanderte angeregte Atome vorhanden sind. Die Einbuße an mittlerer

[1]) Diese Bedingung braucht nicht mehr erfüllt zu sein in unmittelbarer Nähe von Wänden (in Entfernungen, die klein sind gegen die freie Weglänge der Elektronen). Dieser Umstand erlaubt es, die Theorie auch zur Berechnung der (tatsächlich in gewissen Fällen beobachteten) Elektronensättigungsströme zu verwenden. (Fall der negativ unipolaren Diffusion.)

ungeordneter Geschwindigkeit wird dabei noch als gering angenommen werden können, da in nicht zu verdünnten Gasen sich auch in der Hauptentladung die Elektronengeschwindigkeiten immer in solchen Grenzen halten werden, daß nur ein kleiner Bruchteil der Elektronen zu ionisierenden Zusammenstößen (mit unangeregten oder angeregten Atomen) fähig ist.

Es wird also von Interesse sein, eine Theorie der quasineutralen Diffusionsvorgänge in ruhenden und strömenden Gasen zu besitzen, die die Neubildung von geladenen Teilchen nicht in Betracht zieht; ebensowenig braucht, bei Elektronen als negativen Trägern und bei Abwesenheit elektronenaffiner Gase, auf die Wiedervereinigung Rücksicht genommen zu werden.

I. Quasineutrale Diffusion im ruhenden Gase.

Allgemeines. Auch wenn wir, zu allen vereinfachenden Voraussetzungen, zunächst noch die des ruhenden Gases hinzufügen, ist die Mannigfaltigkeit der auftretenden Probleme immer noch recht groß. Neben der geometrischen Form der Wände, Elektroden, Sonden, welche zusammen mit ihrer Lage zur Hauptentladung die Diffusion bestimmt, ist es ihre elektrische Eigenschaft: Leiter oder Isolator, und bei Leitern wieder der angelegte Potentialwert. Eine einfache Behandlung scheinen nur die Probleme zu gestatten, bei denen sämtliche für die Diffusion maßgebenden Wände oder Auffangflächen dieselben Eigenschaften und, falls sie leitend sind, dasselbe Potential haben; und sind diese Bedingungen erfüllt, so heben sich wieder drei Hauptfälle als typisch heraus, der Fall der positiv unipolaren Diffusion (hoch negative Wandpotentiale, vollständige Elektronenabstoßung, nur Ionenstrom), der der ambipolaren Diffusion (Gleichheit der Ionen- und Elektronenströme an jeder Stelle der Wand) und der Fall der negativ unipolaren Diffusion (Abstoßung der Ionen, nur Elektronenstrom). Im ersten Fall bewegen sich nur die positiven Ionen durch das „stillstehende Elektronengas", im zweiten Fall bewegen sich die voraneilenden Elektronen und die nacheilenden Ionen in gegenseitiger Abhängigkeit, wie die beiden Ionensorten im Konzentrationsgefälle eines (stromlosen) Elektrolyten, und im dritten Fall würden sich die Elektronen durch das stillstehende Ionengas hindurchbewegen.

In allen drei Fällen gilt die außerordentliche Vereinfachung, daß die Bewegung unter dem Einfluß des sich ausbildenden elektrischen Feldes der durch spontane Diffusion hervorgerufenen proportional und

somit der ganze Diffusionsstrom ebenfalls der Dichteänderung proportional ist.

$$\mathfrak{N} = -D \,.\, \mathrm{grad}\, n$$

($\mathfrak{N}$ die Zahl der pro Zeiteinheit durch die Oberflächeneinheit in irgend einer Richtung hindurchtretenden Teilchen bestimmter Art, n Teilchendichte ($= n^+ = n^-$); D eine kombinierte Diffusionskonstante, die für alle drei Fälle verschiedene Werte besitzt).

Diese Zurückführung auf einen nur von der Teilchendichte abhängigen Diffusionsvorgang wird dadurch möglich, daß in den genannten drei Fällen je einer der Ausdrücke $\mathfrak{N}^-$, $\mathfrak{N}^+ - \mathfrak{N}^-$ oder $\mathfrak{N}^+$ gleich Null wird. Betrachten wir z. B. den Fall der positiv unipolaren Diffusion, so haben wir überall an der Wand die Bedingung, daß der negative Diffusionsstrom $\mathfrak{N}^-$ verschwindet. Weiter ist aber, da keine Teilchen neu entstehen oder verschwinden, im stationären Zustand auch überall im Innern des Diffusionsraumes die Divergenz von $\mathfrak{N}^-$ gleich Null. Es wären also nur zyklische Strömungen der negativen Teilchen möglich, was wieder im stationären Zustand unmöglich ist, weil wegen der Eindeutigkeit von n und v (Potential) keine Energiequelle für die dabei zu leistende Arbeit vorhanden ist. Es muß also dann im ganzen Diffusionsraum $\mathfrak{N}^- = 0$ sein.

Ebenso folgt, wenn an der Wand $\mathfrak{N}^+ - \mathfrak{N}^- = 0$ ist, aus dem Fehlen einer Raumdivergenz von $\mathfrak{N}^+$ oder $\mathfrak{N}^-$ die Beziehung $\mathfrak{N}^+ - \mathfrak{N}^- = 0$ für den ganzen Diffusionsraum, und die entsprechende Überlegung gilt für die Beziehung $\mathfrak{N}^+ = 0$.

Die Beziehung (1) und die Werte der Diffusionskonstante D in den drei verschiedenen Fällen ergeben sich dann in folgender Weise: allgemein stellt sich der Diffusionsstrom $\mathfrak{N}$ als Summe eines spontanen Diffusionsstromes $\mathfrak{N}_d$ und eines durch das Feld erzwungenen Diffusionsstromes $\mathfrak{N}_u$ dar,

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_d + \mathfrak{N}_u \tag{2}$$

und zwar gilt dies ebensowohl für $\mathfrak{N}^+$ wie $\mathfrak{N}^-$. Nehmen wir weiter an, daß der positive und negative Diffusionsstrom nur von je einer Sorte von Teilchen getragen wird, die unter den betreffenden Bedingungen (mittlere ungeordnete Bewegung der Teilchen, Dichte und Art des Gases) die Beweglichkeiten k^+ und k^- besitzen, so gilt (für jede Richtung) wegen $n^+ = n^-$:

$$\frac{\mathfrak{N}_u^+}{\mathfrak{N}_u^-} = -\frac{k^+}{k^-}\,^{1}). \tag{3}$$

[1]) Daß die elektrisch erzwungenen Diffusionsströme positiver und negativer Teilchen hiernach immer entgegengesetztes Vorzeichen, also entgegengesetzte

Wir erhalten so in den drei Grenzfällen folgende Gleichungsschemata:

Positiv unipolar	Ambipolar	Negativ unipolar
$\mathfrak{K}_d^+ + \mathfrak{K}_u^+ = \mathfrak{K}_s^+$	$\mathfrak{K}_d^- + \mathfrak{K}_u^- = \mathfrak{K}_d^+ + \mathfrak{K}_u^+ = \mathfrak{K}_a$	$\mathfrak{K}_d^- + \mathfrak{K}_a^- = \mathfrak{K}_s^-$
$\mathfrak{K}_d^- + \mathfrak{K}_u^- = 0$	$k^+(\mathfrak{K}_a - \mathfrak{K}_d^-) = -k^-(\mathfrak{K}_a - \mathfrak{K}_d^+)$	$\mathfrak{K}_d^+ + \mathfrak{K}_u^+ = 0$
$\mathfrak{K}_s^+ = \mathfrak{K}_d^+ + \frac{k^+}{k^-} \cdot \mathfrak{K}_d^-$	$\mathfrak{K}_a = \frac{\mathfrak{K}_d^- k^+ + \mathfrak{K}_d^+ k^-}{k^+ + k^-}$	$\mathfrak{K}_s^- = \mathfrak{K}_d^- + \frac{k^-}{k^+} \cdot \mathfrak{K}_d^+$

Hierbei sind die Bezeichnungen $\mathfrak{K}_s^+$ und $\mathfrak{K}_s^-$ eingeführt, um die speziellen Werte zu bezeichnen, die die im Diffusionsraum fließenden positiven bzw. negativen Ströme im betreffenden Fall, d. h. im Fall des unendlich hohen positiven oder negativen Potentials der Wand annehmen („Sättigungsstrom"!); der Index a in $\mathfrak{K}_a$ bedeutet ambipolar. Man erkennt, daß in allen drei Fällen die gesamten Diffusionsströme im ganzen Diffusionsraum sich durch die spontanen Diffusionsströme allein ausdrücken lassen, daß also die Wirkung des Feldes nicht besonders untersucht zu werden braucht.

Hier führen wir nun die Beziehungen ein:

$$\mathfrak{K}_d^+ = -D_d^+ \,.\, \mathrm{grad}\, n^+ = -k^+ \mathfrak{V}^+ \,\mathrm{grad}\, n^+, \tag{4}$$

$$\mathfrak{K}_d^- = -D_d^- \,\mathrm{grad}\, n^- = -k^- \mathfrak{V}^- \,\mathrm{grad}\, n^-, \tag{5}$$

die in dieser Schreibweise schon in einer früheren Arbeit[1]) besprochen wurden. D_d^+ und D_d^- bedeuten hier die Konstanten der spontanen Diffusion für die positiven und negativen Teilchen (also ohne Feldwirkung), k^+ und k^- die Beweglichkeiten in cm/sec pro Volt/cm, und $\mathfrak{V}^+$ und $\mathfrak{V}^-$ das Volt-äquivalent der ungeordneten Bewegung der positiven und negativen Teilchen (das für beide verschieden, und verschieden von dem Äquivalent der ungeordneten Bewegung des Gases sein kann):

$$\mathfrak{V} = \frac{300\,K\,T}{\varepsilon}. \tag{6}$$

(K Boltzmannsche Konstante, T „Temperatur" der ungeordneten Bewegung der betreffenden Teilchen, ε Elementarladung in elektrostatischen Einheiten. Die Teilchen sind einwertig geladen angenommen.)

Wegen $n^+ = n^-$ wird sowohl $\mathfrak{K}_d^+$ wie $\mathfrak{K}_d^-$ proportional grad n, und wir erhalten die drei Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{lll} \mathfrak{K}_d^+ = -D_s^+ \,\mathrm{grad}\, n, & \mathfrak{K}_a = -D_a \,\mathrm{grad}\, n, & \mathfrak{K}_s = -D_s^- \,\mathrm{grad}\, n, \\ D_s^+ = k^+(\mathfrak{V}^+ + \mathfrak{V}^-), & D_a = \dfrac{k^+ k^-}{k^+ + k^-}(\mathfrak{V}^+ + \mathfrak{V}^-), & D_s^- = k^-(\mathfrak{V}^+ + \mathfrak{V}^-), \end{array}\right\} \tag{7}$$

Richtung haben, steht nicht im Widerspruch mit der im ambipolaren Fall immer vorhandenen Gleichheit (nach Größe und Richtung) der gesamten Diffusionsströme dieser beiden Teilchensorten. Diese Gleichheit kommt offenbar durch das Überwiegen der spontanen Diffusion der elektrisch rückläufigen Teilchensorte zustande.

[1]) Physik. ZS. **25**, 635, 1924.

wobei die Indizes an den drei Diffusionskoeffizienten auf die drei verschiedenen Spezialfälle hinweisen, in denen bei geladenen Teilchen überhaupt die Bestimmung der Diffusionsvorgänge durch einen einzigen Diffusionskoeffizienten, ohne Berücksichtigung des Feldverlaufes, möglich ist. Wir können demnach von einem positiv unipolaren, ambipolaren und negativ unipolaren Diffusionskoeffizienten sprechen.

Nachdem so die Beziehung (1) für alle drei Fälle verifiziert ist und die Werte der Diffusionskoeffizienten bestimmt sind, erweist sich das ganze Problem auf das bekannte Diffusionsproblem für neutrale Teilchen zurückgeführt und die weitere Behandlung somit als denkbar einfach. Aus dem Verschwinden der Divergenz der Größen $\mathfrak{R}[\mathfrak{R}_+, \mathfrak{R}_a, \mathfrak{R}_-]$ innerhalb des ganzen Diffusionsraumes folgt in bekannter Weise, wenn von einer räumlichen Variation von k^+ und k^-, $\mathfrak{B}^+$ und $\mathfrak{B}^-$, somit von D abgesehen wird, einfach:

$$\Delta n = 0^1) \tag{8}$$

für das Innere des Raumes, und, bei vollständig absorbierenden Wänden und Weglängen, die klein gegen die Diffusionsstrecken sind,

$$n = 0$$

an den begrenzenden Wänden, während da, wo der Diffusionsraum mit der Hauptentladung kommuniziert, n durch die Teilchendichte n_0 in der Hauptentladung, allerdings wegen der unscharfen Grenze der Hauptentladung nicht in ganz scharfer Weise, gegeben ist.

Die Aufgabe, die stationäre räumliche Verteilung von n im Diffusionsraum zu bestimmen — aus der sich dann alles übrige, Diffusionsstrom und Potentialverteilung, ergibt —, ist also auf ein bekanntes Problem der Potentialtheorie zurückgeführt: Eine Funktion, deren Operator Δ im Innern des betrachteten Gebietes verschwindet, aus deren Werten an der Grenze des Gebietes zu bestimmen, insbesondere wenn an einem Teil dieser Grenze die Funktion verschwindet. (Diese „Potentialfunktion", aus der man n bestimmt, darf jedoch nicht mit dem elektrischen Potential, das sich bei unseren Diffusionsvorgängen einstellt, verwechselt werden!)

Spezialfälle. 1. Einige aus der Potentialtheorie bekannte Fälle. Die geometrisch einfachsten Lösungen dieser Aufgabe sind zur Genüge bekannt. Sind zwei unendlich ausgedehnte parallele Ebenen gegeben, in deren einer $n = n_0$ ist, während die andere als absorbierende Wand wirkt ($n = 0$), so haben wir einen linearen Abfall von n mit dem konstanten Gradienten n_0/d (d Länge der Diffusionsstrecke). Die zylin-

[1]) Δ Laplacescher Operator.

drische und kugelförmige Lösung — Diffusion von einer zylindrischen bzw. kugelförmigen Fläche nach einer äußeren oder inneren koaxialen bzw. konzentrischen Fläche — führen auf logarithmische bzw. reziproke Abnahme (Zunahme) von n längs des Radius. Der aus der Verstärkertheorie bekannte Fall des Gitterdurchgriffs hat sein diffusionstheoretisches Analogon in einer Verteilung von n vor und hinter einem vollständig absorbierenden Gitter, hinter dem eine zweite massive absorbierende Elektrode angeordnet sein kann. Die Behandlung aller solcher Fälle ist bekannt. Weniger bekannt, wenn auch wahrscheinlich schon behandelt, dürfte der Fall sein, der den Versuchsbedingungen der geschilderten Diffusionsversuche am nächsten kommt, die Diffusion in einen (unendlich langen) zylindrischen Stutzen hinein.

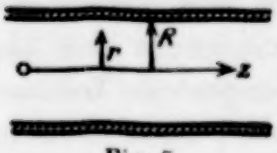


Fig. 5.

2. Diffusion in einen zylindrischen Stutzen. Die zu erfüllenden Grenzbedingungen sind: $n = 0$ für $r = R$ und für $z = \infty$. Die Gleichung $\Delta n = 0$ erhält die Form:

$$\frac{\partial^2 (n r)}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial r}\left(r \frac{\partial n}{\partial r}\right) = 0.$$

Setzt man $n = f(r) \cdot g(z)$, so geht diese Gleichung über in:

$$r f(r) \cdot \frac{d^2 g}{dz^2} + g(z) \frac{d}{dr}\left(r \frac{df}{dr}\right) = 0,$$

die erfüllt wird, wenn man

$$\frac{d g^2}{dz^2} = \frac{g}{a^2}, \quad r f + a^2 \frac{d}{dr}\left(r \frac{df}{dr}\right) = 0$$

setzt (a eine Konstante). Beide Differentialgleichungen lassen sich integrieren; es wird

$$g = C \cdot e^{-\frac{z}{a}} \text{ (C eine Konstante)},$$

$$f = J_0\left(\frac{r}{a}\right) \text{ (J_0 Besselsche Funktion nullter Ordnung)}.$$

Infolgedessen wird n:

$$n = C \cdot J_0\left(\frac{r}{a}\right) \cdot e^{-\frac{z}{a}}.$$

Die Grenzbedingung $n = 0$ für $z = \infty$ ist durch diese Lösung bereits erfüllt. Um die Bedingung $n = 0$ für $r = R$ zu erfüllen, muß

$$\frac{R}{a} = x_1 = 2{,}405,$$

der ersten Nullstelle der Funktion J_0, gesetzt werden.

Wir erhalten also:

$$n = n_0 \cdot J_0\left(\frac{r}{R/2{,}4}\right) \cdot e^{-\frac{z}{R/2{,}4}}. \tag{9}$$

Hierbei bedeutet n_0 offenbar die Teilchendichte auf der Achse für $z = 0$, d. h. wenn wir $z = 0$ an den Anfang des Zylinders legen, ungefähr die Teilchendichte in der Hauptentladung.

Die Lösung besagt, daß bei ruhendem Gas die Teilchendichte von der Achse des Stutzens nach den Wänden ebenso absinkt wie in der positiven Säule unter den früher behandelten Voraussetzungen; daß dagegen in Richtung der Achse außerdem ein außerordentlich rapider Abfall stattfindet, derart, daß die Dichte jeweils auf den $e$ten Teil sinkt, wenn sich z um den 2,4ten Teil des Radius verändert. Auf die Länge eines Radius sinkt die Teilchendichte auf den $e^{2{,}4}$ten, d. h. etwa den 11. Teil, auf die Länge eines Durchmessers auf den etwa 120. Teil. Größenordnungsmäßig kann man sich an die einfache Regel halten: Soviel Radien Länge, soviele Zehnerpotenzen Abfall.

Es möge für dieses Beispiel noch die Diffusionsgeschwindigkeit u_z in axialer Richtung berechnet werden, die gegeben ist durch

$$n u_z = \mathfrak{R}_z = -D \frac{\partial n}{\partial z}.$$

Wir finden:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial z} &= -\frac{2{,}4}{R} \cdot n, \\ u_z &= \frac{D}{R/2{,}4}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Diese longitudinale Diffusionsgeschwindigkeit ist also in allen Teilen des Diffusionsraumes, sowohl für verschiedene Entfernungen von der Achse, wie in verschiedener Entfernung vom Anfangspunkt die gleiche und nur durch die Diffusionskonstante und den Radius bestimmt. Es gilt also für die longitudinalen Diffusionsströme dasselbe räumliche Abklinggesetz wie für die Teilchendichte. Die Absolutgrößen der Diffusionsströme verhalten sich jedoch nach (7) wie die Diffusionskonstanten der verschiedenen Typen des ambipolaren und der beiden unipolaren Diffusionsvorgänge.

Allgemeine Kongruenz der drei Diffusionstypen. Ein auffallendes, vielleicht sogar paradoxes Ergebnis unserer Betrachtungen ist die völlige Identität der Verteilung von n in den drei betrachteten Fällen, die, falls durch die Diffusion der Hauptentladungsvorgang nicht wesentlich

beeinflußt wird, sogar bis zur völligen Gleichheit der in den drei Fällen vorhandenen Teilchendichte im Diffusionsraum geht. Wodurch können sich dann die drei Fälle überhaupt noch unterscheiden? Sie unterscheiden sich durch die elektrischen Felder, die zwar mit der Verteilung von n zwangsweise gekoppelt sind, aber in den drei Fällen in verschiedener Weise; bei der positiv unipolaren Diffusion unterstützt das Feld die spontane Diffusion der positiven Ionen, hindert die der Elektronen, bei der ambipolaren Diffusion bremst das Feld die Elektronen und beschleunigt die positiven Ionen so, daß beide gleich schnell wandern, im dritten Fall endlich werden die positiven Ionen durch ein Gegenfeld zum völligen Stillstand gebracht und nur die Elektronen wandern[1]).

In unserer Darstellung drückt sich das durch die Verschiedenheit der drei Diffusionskonstanten aus, Gl. (7). Diese Verschiedenheit ist jedoch nicht gleichmäßig zwischen die drei Stufen verteilt, sondern wenn, wie in allen Entladungen mit Elektronen, $k^- \gg k^+$ ist, so ist D_s^+ nahe gleich D_a, dagegen D_s im Verhältnis k^-/k^+, also vielleicht zwei bis drei Zehnerpotenzen, größer. Gleichwohl würde auch in diesem dritten Fall die Theorie die Existenz eines Sättigungsstromes (von Elektronen) zu folgern haben, solange ihre Voraussetzungen (genügend geringe Beeinflussung von n_0, und vor allem Fehlen von Stoßionisierung) erfüllt sind. Im Innern des Diffusionsraumes kann die letztere Voraussetzung als annähernd erfüllt angesehen werden, da das die Elektronen beschleunigende Feld hier nur gerade so stark ist, daß es die spontane Diffusion der positiven Ionen zum Stillstand bringt. Wieweit jedoch in der Nähe der positiv aufgeladenen Elektrode Stoßionisierung stattfindet, das hängt davon ab, wieweit das höhere positive Potential der Elektrode oder leitenden Wand in den Diffusionsraum hineingreift, wie groß also der Weg ist, auf dem merkliche Stoßionisierung stattfinden kann. Zur Beantwortung dieser Frage, die die Verhältnisse in unmittelbarer Nähe der Wand betrifft, und die für die Frage der Zündvorgänge, des Anodenfalls usw. wichtig ist, reichen die einfachen Diffusionsbetrachtungen nicht mehr aus, wir befinden uns hier in einem Gebiet, wo die Änderungen der Feldstärke längs einer freien Weglänge relativ sehr groß sind, wo also nicht mit einer konstanten Beweglichkeit, sondern eher mit den Gleichungen des freien Falles zu rechnen ist. Experimentell sei auf die Elektronensättigungsströme in

[1]) Hierbei bewegen sich also die Elektronen in Richtung der auf sie wirkenden Kräfte, es wird an ihnen Arbeit geleistet und ein gewisser Teil dieser Arbeit auch zur Neubildung von Trägern verwandt, entgegen unsern Voraussetzungen, s. 175. Gleichwohl ist unter Umständen die Vernachlässigung dieser Neubildungen möglich; vgl. das Folgende.

Hg-Entladungen hingewiesen, die I. Langmuir mit Sonden, die allerdings klein gegen die freie Weglänge waren, festgestellt hat (Journ. Frankl. Inst. **196**, 759 bis 762, 1925) und auf Versuche J. v. Issendorffs mit größeren Kugelsonden (Wiss. Veröff. Siemens Konz., erscheint demnächst).

II. Quasineutrale Diffusion im bewegten Gas.

Allgemeines. Im strömenden Gas ist die Zahl der Glieder, aus denen sich der gesamte Diffusionsstrom $\mathfrak{K}'$ für eine Teilchenart zusammensetzt, durch ein Glied zu ergänzen, welches die konvektive Mitführung der elektrischen Teilchen mit dem strömenden Gas wiedergibt. Ist $\mathfrak{v}$ der Geschwindigkeitsvektor des strömenden Gases, der von Ort zu Ort verschieden sein kann, so lautet die verallgemeinerte Diffusionsgleichung jetzt:

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}_d + \mathfrak{K}_u + \mathfrak{v}\,.\,n. \tag{11}$$

Für die quasineutrale Diffusion ist dabei die Dichte n der positiven und negativen Teilchen (es wird wieder nur je eine Teilchensorte angenommen) die gleiche.

Auch im bewegten Gas lassen sich die Fälle der unipolaren und ambipolaren Diffusion in verhältnismäßig einfacher Weise ohne Studium der auftretenden Felder behandeln. Falls überall an den Wänden einer der drei Ausdrücke $\mathfrak{K}^-$, $\mathfrak{K}^+$ oder $\mathfrak{K}^+ - \mathfrak{K}^-$ verschwindet, gilt, wie im ruhenden Gas, dasselbe auch für den ganzen Diffusionsraum — natürlich immer, soweit man von Neubildungen oder Wiedervereinigungen absieht. Man hat dadurch wieder je eine lineare Gleichung zwischen den verschiedenen $\mathfrak{K}$-Werten, die, zusammen mit Gl. (3), alles auf die spontane Diffusion und das konvektive Glied zurückzuführen gestattet. Das Schema ist jetzt folgendes:

$$\begin{aligned}
&\text{Positiv unipolar} && \text{Ambipolar}\\
&\mathfrak{K}_d^+ + \mathfrak{K}_u^+ + \mathfrak{v}n = \mathfrak{K}_s^+, && \mathfrak{K}_d^+ + \mathfrak{K}_u^+ + \mathfrak{v}n = \mathfrak{K}_d^- + \mathfrak{K}_u^- + \mathfrak{v}\,.\,n = \mathfrak{K}_a,\\
&\mathfrak{K}_d^- + \mathfrak{K}_u^- + \mathfrak{v}n = 0, && k^+(\mathfrak{K}_a - \mathfrak{v}n - \mathfrak{K}_d^-) = -k^-(\mathfrak{K}_a - \mathfrak{v}n - \mathfrak{K}_d^+),\\
&\mathfrak{K}_s^+ = \mathfrak{K}_d^+ + \frac{k^+}{k^-}(\mathfrak{K}_d^- + \mathfrak{v}n) + \mathfrak{v}n, && \mathfrak{K}_a = \frac{\mathfrak{K}_d^- k^+ + \mathfrak{K}_d^+ k^-}{k^+ + k^-} + \mathfrak{v}n.\\
&\mathfrak{K}_s^+ = \mathfrak{K}_d^+ + \frac{k^+}{k^-}\mathfrak{K}_d^- + \left(1 + \frac{k^+}{k^-}\right)\cdot \mathfrak{v}n.
\end{aligned} \tag{12}$$

$$\begin{aligned}
&\text{Negativ unipolar}\\
&\mathfrak{K}_d^- + \mathfrak{K}_u^- + \mathfrak{v}n = \mathfrak{K}_s,\\
&\mathfrak{K}_d^+ + \mathfrak{K}_u^+ + \mathfrak{v}n = 0,\\
&\mathfrak{K}_s = \mathfrak{K}_d^- + \frac{k^-}{k^+}(\mathfrak{K}_d^+ + \mathfrak{v}n) + \mathfrak{v}n,\\
&\mathfrak{K}_s = \mathfrak{K}_d^- + \frac{k^-}{k^+}\mathfrak{K}_d^+ + \left(1 + \frac{k^-}{k^+}\right)\mathfrak{v}n.
\end{aligned}$$

Setzt man hier wieder die Ausdrücke (4) und (5) ein, so erhält man als Verallgemeinerung der Gleichungen (7) die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{R}_s^+ &= -D_s^+ \operatorname{grad} n + \left(1 + \frac{k^+}{k^-}\right) \mathfrak{v}\, n; \quad \mathfrak{R}_a = -D_a \operatorname{grad} n + \mathfrak{v}\, n; \\ \mathfrak{R}_s^- &= -D_s^- \operatorname{grad} n + \left(1 + \frac{k^-}{k^+}\right) \mathfrak{v}\, n, \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

wobei die Diffusionskonstanten D_s und D_a genau dieselbe Abhängigkeit von den Größen k und $\mathfrak{v}$ zeigen wie im ruhenden Gas. Berücksichtigt man hierbei noch die Beziehung zwischen D_s und D_a, so kann man diese Gleichungen auch in der Form schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{R}_s^- &= \left(1 + \frac{k^+}{k^-}\right)(-D_a \operatorname{grad} n + \mathfrak{v}\, n), \quad \mathfrak{R}_a = -D_a \operatorname{grad} n + \mathfrak{v}\, n, \\ \mathfrak{R}_s^- &= \left(1 + \frac{k^-}{k^+}\right)(-D_a \operatorname{grad} n + \mathfrak{v}\, n). \end{aligned}\right\} \quad (13')$$

Die Verteilung von n bestimmt sich infolgedessen in allen drei Fällen in gleicher Weise, nämlich erstens durch die Bedingung $n = 0$ an den Wänden (vollkommene Absorption vorausgesetzt) und zweitens durch die Divergenzgleichung für $\mathfrak{R}$, die, bei räumlich konstantem k^+ und k^-, in allen drei Fällen zu der Beziehung führt:

$$\Delta n = \frac{1}{D_a} \operatorname{div} (\mathfrak{v}\, n). \quad (14)$$

Bei räumlich konstantem k^+ und k^- gilt also auch für das bewegte Gas der Satz von der Kongruenz der drei Diffusionstypen: die Ströme verhalten sich dabei nach (13') wie

$$\left(1 + \frac{k^+}{k^-}\right) : 1 : \left(1 + \frac{k^-}{k^+}\right).$$

Man bemerkt, daß Gleichung (14) bis auf den Wert der Diffusionskonstante mit der Gleichung identisch ist, die für die Diffusion eines (in geringer Menge vorhandenen) neutralen Gases in einem anderen neutralen Gas, das sich in beliebiger Bewegung befindet, gelten würde. Auch für die Diffusion eines Elektrolyten in einer strömenden Flüssigkeit würde Gleichung (14) gelten; nur sind hier, außer der Diffusionskonstante, auch die Randbedingungen andere, da der Elektrolyt, im Gegensatz zu den von uns untersuchten Gasen, in der Flüssigkeit im Dissoziationsgleichgewicht ist und die Wände im allgemeinen nicht die Eigenschaft haben werden, die Substanz des Elektrolyten vollständig zu absorbieren. Sobald Ionen beider Vorzeichen an die Wände gelangt sind, wird sich also

dort eine von Null verschiedene Gleichgewichtskonzentration einstellen, die sich im Laufe der Zeit mit der Innenkonzentration auszugleichen sucht. In verdünnten Gasen ist dagegen kein Gleichgewicht zwischen Ionen und neutralen Teilchen; die etwa an der Wand wiedervereinigten Teilchen können nicht wieder dissoziieren, alle bis zur Wand gelangenden Teilchen [1]) werden dem Diffusionsvorgang entzogen.

Spezialfälle. 1. Bewegung in der Diffusionsrichtung. Wir betrachten zunächst den Fall, wo ein Konzentrationsgefälle nur in einer einzigen Richtung, der z-Richtung, vorhanden ist, und in eben dieser Richtung auch die strömende Bewegung des Gases stattfindet. (Dieser Fall ist z. B. in Großgleichrichtern wichtig, wo der strömende Dampf aus der Entladung heraus gegen die Wand fährt und dort kondensiert wird.) Die Geschwindigkeit des Gases sei überdies konstant; $\mathfrak{v}_z = w$.

Gleichung (14) erhält dann die Form:

$$\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = \frac{w}{D_a}\frac{\partial n}{\partial z},$$

deren Lösung eine Expotentialfunktion von $\frac{w}{D_a} \cdot z$ ist. Führen wir noch die Grenzbedingungen $n = 0$ für $z = Z$ (Wand) und $n = n_0$ für $z = 0$ ein, so ergibt sich:

$$n = \frac{n_0\left(1 - e^{\frac{w}{D_a} \cdot (z - Z)}\right)}{1 - e^{-\frac{w}{D_a} \cdot Z}}. \tag{15}$$

Eine Lösung, die für $w = 0$ in die triviale Ruhelösung $n = n_0 \frac{Z - z}{Z}$ übergeht, für $w > 0$ (Strömung auf die Wand zu) dagegen einen stärkeren Abfall an der Wand, einen geringeren im Innern zeigt. (Für $w < 0$, Gegenströmung von der Wand aus, würde der Abfall von n nach der Wand zu an der Wand selbst am schwächsten sein und nach dem Innern zunehmen).

Der resultierende Teilchenstrom in der z-Richtung ergibt sich aus den Gleichungen (13'). Zunächst für ambipolare Diffusion:

$$\mathfrak{N}_a = -D_a \frac{\partial n}{\partial z} + w\, n.$$

[1]) In den drei Hauptfällen sind es: nur Ionen; gleichviel Ionen und Elektronen; nur Elektronen.

Die Berechnung muß für alle Werte von z denselben Wert ergeben: sie wird am einfachsten für $z = Z$ ($n = 0$). Man erhält:

$$\mathfrak{K}_a = \frac{n_0 w}{1 - e^{-\frac{w}{D_a} \cdot Z}}. \tag{16}$$

Man erkennt, daß die ambipolare Diffusion gegen den konvektiven Transport nur so lange in Betracht kommt, wie das Produkt wZ nicht groß gegen die ambipolare Diffusionskonstante D_a wird, oder w nicht groß gegen D_a/Z, das ist die ambipolare Diffusionsgeschwindigkeit bei ruhendem Gas. Ist dagegen w groß gegen diese Diffusionsgeschwindigkeit, so wird der ambipolare Diffusionsstrom nunmehr einfach $= n_0 w$, nämlich einfach gleich der (in größerer Entfernung von der Wand konstanten) Dichte n_0, multipliziert mit der Strömungsgeschwindigkeit des Gases auf die Wand zu.

Um die unipolaren Lösungen zu erhalten, hat man nach dem allgemeinen Kongruenzsatz Gleichung (15) beizubehalten, jedoch (16) mit den Faktoren $1 + \frac{k^+}{k^-}$ qzw. $1 + \frac{k^-}{k^+}$ zu multiplizieren. Man erhält:

$$\mathfrak{K}_z^+ = \left(1 + \frac{k^+}{k^-}\right) \frac{n_0 w}{1 - e^{-\frac{w}{D_a} \cdot Z}}, \tag{16'}$$

$$\mathfrak{K}_z^- = \left(1 + \frac{k^-}{k^+}\right) \frac{n_0 w}{1 - e^{-\frac{w}{D_a} \cdot Z}}. \tag{16''}$$

Man sieht, daß für den Gang der unipolaren Diffusionsströme mit w nicht das Verhältnis von w zu den unipolaren Diffusionskonstanten, sondern zur ambipolaren Diffusionskonstante maßgebend ist. Insbesondere würde bei negativen Werten von w (Gegenströmung von der Wand aus) auch $\mathfrak{K}_z$ praktisch erlöschen, sobald w ein größeres Vielfaches von D_a/Z beträgt.

2. Diffusion in ein zylindrisches Rohr bei strömendem Gas. Die Bedingungen und Bezeichnungen sind wieder ebenso gewählt wie bei dem oben behandelten Fall für ruhendes Gas. Nur hat jetzt das Gas eine Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_z = v$ (in der positiven z-Richtung), die positiv oder negativ sein kann und zunächst auch als radial variierend angenommen werde. Betrachten wir zunächst wieder die ambipolare Diffusion und wenden die Differentialgleichung (14) auf diesen Fall an, so erhalten wir:

$$\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial n}{\partial r} = \frac{1}{D_a}\frac{\partial}{\partial z}(n v). \tag{17}$$

Diese Gleichung hat eine eingehende mathematische Behandlung erfahren durch Townsend, der bei seinen bekannten Diffusionsversuchen in gasdurchströmten Röhren auf sie geführt wurde[1]). Die physikalischen Überlegungen, die zu dieser Gleichung führen, sind in der Tat in beiden Fällen sehr ähnlich; nur gelingt bei Townsend die Elimination der elektrischen Wirkungen auf die diffundierenden Teilchen nicht mit Hilfe der durch die Bedingung der Quasineutralität gelieferten Beziehungen, sondern die Raumladungen und Ströme werden so schwach angenommen, daß die durch die Ionen verursachten Feldwirkungen einzeln verschwinden und die Ionen nur unter dem Einfluß ihrer spontanen Diffusion wandern. Die in der Townsendschen Gleichung auftretende Diffusionskonstante ist demgemäß keine unserer kombinierten Konstanten, sondern, in unserer Bezeichnungsweise [Gleichung (4) und (5)], entweder D_d^+ oder D_d^-, je nachdem ob in dem Auffangapparat die positiven oder negativen Teilchen aufgefangen werden.

Abgesehen von der Größe der Diffusionskonstanten können wir jedoch die Townsendsche Lösung für unser Problem einfach übernehmen. Townsend behandelt den Fall, daß v längs der Röhre konstant ist, jedoch in radialer Richtung gemäß dem Poiseuilleschen Gesetz abnimmt.

$$v = 2\,V\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)$$

(V mittlere Geschwindigkeit des Gases in axialer Richtung). Es folgt dann:

$$\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial n}{\partial r} - \frac{2\,V}{D_a}\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)\frac{\partial n}{\partial z} = 0. \qquad (17')$$

Bei der Behandlung dieser Gleichung beschränkt sich Townsend auf den Fall großer Geschwindigkeiten V: es soll $V n \gg D_a \frac{\partial n}{\partial z}$, der konvektive Strom in longitudinaler Richtung groß gegen den Diffusionsstrom sein, nur radiale Diffusion und longitudinale Konvektion sollen den Vorgang bestimmen.

Wann diese Bedingung erfüllt ist, kann man natürlich nur beurteilen, wenn man den Verlauf von n selbst einigermaßen kennt, und dieser Verlauf hängt, wie wir sehen werden, selbst wieder von V ab, derart, daß $\frac{\partial n}{\partial z}$ bei positiven V kleiner, bei negativen V größer ist als

[1]) Phil. Trans. (A) **193**, 129, 1900. J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen, Leipzig 1906, S. 27.

für $V = 0$. Für $V = 0$ fanden wir $\frac{\partial n}{\partial z} \Big/ n = \frac{1}{R/2{,}4}$; wäre dieser Wert auch für das bewegte Gas maßgebend, so würde zu fordern sein:

$$V \gg \frac{2{,}4\, D_a}{R}.$$

Nun ist D_a in verdünnten Gasen und Dämpfen, an die wir hauptsächlich denken, von der Größenordnung 10^3 bis 10^4; V müßte also in Röhren von einigen Zentimetern Weite groß gegen 10^3 bis 10^4 cm/sec, d. h. groß gegen 10 bis 100 m/sec sein [1]). Man sieht also, daß man in unserem Fall die Townsendsche Lösung nur im Fall extrem hoher (positiver) Geschwindigkeiten anwenden kann. Bei negativen Geschwindigkeiten (Gegenströmung) ist der Abfall $\frac{\partial n}{\partial z} \Big/ n$ auf alle Fälle für die Verteilung maßgebend, da die longitudinale Diffusion ja die einzige Ursache ist, die die Teilchen in positiver Richtung forttreibt und das restlose Fortblasen der ganzen Ladungen verhindert. Hier ist also die Townsendsche Bedingung nicht anwendbar.

Nehmen wir jedoch zunächst sehr hohe Geschwindigkeiten V an, so können wir mit Townsend das Glied $\frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$ in Gleichung (17) vernachlässigen. Man erhält dann, wenn man noch die Grenzbedingungen einführt, daß für $r = R$ und $z = \infty$, $n = 0$, dagegen für $z = 0$ n konstant $= n_0$ sein soll, eine nach Potenzen von r/R und nach Exponentialfunktionen von z fortschreitende Entwicklung für n [2]), von deren Wiedergabe wegen ihrer Kompliziertheit abgesehen werde. Dagegen notieren wir den Ausdruck für den ambipolaren Gesamtstrom, $\int \mathfrak{N}_{a\,z}\, d\sigma$, der in der Entfernung z vom Anfangspunkt durch den gesamten Querschnitt der Röhre fließt:

$$\int \mathfrak{N}_{a\,z}\, d\sigma = 4\pi R^2 \left\{ 0{,}195\, e^{-\frac{7{,}31\, D_a \cdot z}{2 R^2 V}} + 0{,}0243\, e^{-\frac{44{,}6\, D_a \cdot z}{2 R^2 V}} + \cdots \right\} \cdot V n_0.$$

In einiger Entfernung vom Anfangspunkt (wo nur noch das erste Glied in Frage kommt) sinkt also die Stärke des ambipolaren Gesamtstromes jedesmal auf $1/e$, wenn z um

$$\Delta z = \frac{2 R^2 V}{7{,}31\, D_a}$$

[1]) Solange diese Bedingung nicht erfüllt ist, wird auch die Lösung noch der Ruhelösung ähnlich sein, so daß die Verwendung des für $V = 0$ berechneten $\frac{\partial n}{\partial z}$ erlaubt ist.

[2]) J. J. Thomson, a. a. O., S. 29.

wächst. Diese „Abklingstrecke“ ist also für Röhren von etwa 1,9 cm Radius, 3,8 cm Durchmesser, 1 cm lang, wenn das Verhältnis der Gasgeschwindigkeit zur Diffusionskonstante gleich 1 ist. Für kleinere und größere Radien ist sie quadratisch kürzer oder länger.

All dieses gilt nur für genügend große V-Werte. Für kleinere und negative V-Werte erhält das Diffusionsglied $\frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$ in Gleichung (17') immer mehr Bedeutung. andererseits ist für den Eingang des Rohres die Townsendsche Annahme $n = \text{const} = n_0$ für $z = 0$ immer weniger genau erfüllt, da schon die Verteilung vor dem Eingang der Röhre dann durch Diffusion beeinflußt sein wird. Es empfiehlt sich dann, von einer physikalischen Bevorzugung des Punktes $z = 0$ überhaupt abzusehen und die Diffusionslösung für den unendlich ausgedehnten Zylinder aufzusuchen, indem man den Punkt $z = 0$, den Eingang der Röhre, irgendwo zu diesem Zylinder willkürlich annimmt. Ferner scheint aber auch die Zugrundelegung des Poiseuilleschen Strömungsgesetzes die Grenze der Genauigkeit, mit der überhaupt bei Strömungen und Diffusionsuntersuchungen in verdünnten Gasen ideale Verhältnisse herstellbar und meßbar sind, meistens zu überschreiten, zumal noch ein Gleitungsvorgang an den Wänden zu berücksichtigen wäre. Es wird also zur Erlangung eines hinreichenden Einblicks in die Verhältnisse genügen, wenn man die Geschwindigkeit des Gases oder Dampfes im ganzen Querschnitt des Rohres als gleich annimmt. Man ersetzt damit in Gleichung (17') den Faktor $2\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)$ durch den Wert 1, den dieser Faktor für den Radius $r = \frac{R}{\sqrt{2}}$ annimmt, und berechnet, wenn die Strömung wirklich Poiseuilleschen Charakter hat, damit den Ausdruck Δn in der Mitte der Röhre etwas zu klein, am Rande etwas zu groß. Für die Berechnung des radialen Diffusionsstromes an der Rohrwand kompensieren sich diese Einflüsse weitgehend, und wir erhalten demgemäß eine Lösung, die in dem gemeinsamen Gebiet mit der Townsendschen nahe übereinstimmt (siehe unten).

Wir haben dann in Gleichung (17) v konstant $= w$ zu setzen und erhalten die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial n}{\partial r} - \frac{w}{D_a}\frac{\partial n}{\partial z} = 0,$$

mit den Grenzbedingungen $n = 0$ für $r = R$ und für $z = \infty$.

Diese Gleichung läßt sich integrieren, indem man n als Produkt zweier Funktionen von r allein und z allein ansetzt.

$$n = f(r) \cdot g(z).$$

Man erhält dann:

$$f\left(\frac{\partial^2 g}{\partial z^2} - \frac{w}{D_a}\right) + g\left(\frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial r}\right) = 0$$

oder, da g nicht von r, f nicht von z abhängen soll:

$$\frac{d^2 g}{dz^2} - \frac{w}{D_a}\frac{dg}{dz} \pm p^2 \cdot g = 0, \tag{18}$$

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{df}{dr} \pm p^2 f = 0. \tag{19}$$

Hierbei ist p^2 eine positive Konstante, die aus den Grenzbedingungen zu bestimmen ist. Durch die Grenzbedingung $n = 0$ für $z = \infty$ wird das positive Vorzeichen in (16) und (17) ausgeschieden, da dann n nicht für $z = \infty$ verschwinden würde. Die Lösung von (18) mit negativem Vorzeichen von p^2 ist wieder die aus der Diffusionstheorie der positiven Säule bekannte Besselschen Funktion J_0 in diesem Fall von dem Argument pr: die Grenzbedingung $f = 0$ für $r = R$ liefert:

$$\left.\begin{aligned} pR &= x_1 = 2{,}405, \\ p &= \frac{2{,}405}{R}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Gleichung (18), mit negativem Vorzeichen von p, ist durch eine Exponentialfunktion $e^{-\beta z}$ integrierbar; β berechnet sich aus der quadratischen Gleichung:

$$\beta^2 - \frac{w}{D_a}\beta - \left(\frac{2{,}4}{R}\right)^2 = 0,$$

woraus sich ergibt:

$$\beta = \frac{w}{2 D_a}\left\{\pm \sqrt{1 + \frac{4 \cdot 2{,}4^2 D^2}{R^2 w^2}} - 1\right\}. \tag{21}$$

Hierbei ist wegen der Forderung $n = 0$ für $z = \infty$ bei positivem w das positive, bei negativem w das negative Vorzeichen zu wählen.

In der Z-Richtung klingt also die Dichte gleichmäßig nach einer Exponentialfunktion ab; die Abklingstrecke ist offenbar:

$$\Delta z = \frac{1}{\beta} = \frac{2 D_a}{w} \cdot \frac{1}{\pm \sqrt{1 + \frac{4 \cdot 2{,}4^2 D_a^2}{R^2 w^2}} - 1}. \tag{22}$$

Für große Geschwindigkeiten w wird

$$\left.\begin{aligned} \Delta z &= \frac{R^2}{2{,}4^2}\cdot\frac{w}{D_a} \quad \text{für } w>0 \\ \text{bzw. } \Delta z &= \frac{2D_a}{-w}\sim 0 \text{ für } w<0. \end{aligned}\right\} \tag{22'}$$

Vergleichen wir nun die positive Lösung mit dem entsprechenden Ausdruck der Townsendschen Lösung, indem wir w gleich der dort eingeführten mittleren Geschwindigkeit V setzen, so finden wir unseren Wert im Verhältnis $\frac{7{,}31}{2\,.\,2{,}4^2}=0{,}63$ mal kleiner, sonst aber in derselben Abhängigkeit von R, w und D_a. Für kleinere Geschwindigkeiten w dagegen versagt die Townsendsche Lösung und der Fehler unserer Lösung wird kleiner, weil die Diffusion im ruhenden Gas eine immer größere Rolle gegenüber der Konvektion zu spielen beginnt.

Im ganzen erhalten wir unter unseren Voraussetzungen für n die Lösung:

$$n = n_0\cdot J_0\left(\frac{r}{R/2{,}4}\right)\cdot e^{-\beta z}, \tag{23}$$

wobei n_0 den Wert von n für $z=0$, $r=0$ bedeutet.

Definieren wir wieder eine resultierende Transportgeschwindigkeit durch die Gleichung

$$nu = \mathfrak{N}, \qquad u = \frac{\mathfrak{N}}{n},$$

so haben wir für die Z-Richtung bei ambipolarer Diffusion gemäß Gleichung (13') zu setzen:

$$u_z = -D_a\frac{\partial n}{\partial z}\Big/ n + w,$$

mithin nach (23):

$$u_z = \beta D_a + w, \tag{24}$$

und nach (21):

$$u_z = \frac{w}{2}\left(1+\sqrt{1+\left(\frac{4{,}8\,D_a}{Rw}\right)^2}+1\right).$$

Diese Transportgeschwindigkeit ist bemerkenswerterweise von r und z unabhängig, mithin auch gleich der mittleren Transportgeschwindigkeit in der Z-Richtung.

Untersuchen wir bei gegebenem n_0 die Abhängigkeit der gesamten durch den Röhrenquerschnitt in longitudinaler Richtung transportierten Ionenmenge von der Entfernung z und der Geschwindigkeit w, so ist es

wegen der räumlichen Konstanz von u_z und der stets gleichen radialen Verteilung von n nur notwendig, für irgend einen Radius, z. B. für $r = 0$, das Verhältnis der in den verschiedenen Fällen sich ergebenden Werte zu bestimmen. Wir finden für $r = 0$.

$$n u_z = n_0 \cdot (\beta D_a + w) \cdot e^{-\beta z}.$$

Bedeutet nun N die gesamte Teilchenmenge pro Längeneinheit der Röhre im Querschnitt z, N_0 dasselbe für den Querschnitt $z = 0$, so gilt wegen

$$\frac{n}{n_0} = \frac{N}{N_0}$$

auch:

$$N \cdot u_z = N_0 (\beta D_a + w) e^{-\beta z}.$$

Der gesamte longitudinale Strom zeigt also bei gegebenem N_0 mit sämtlichen Parametern des Vorganges einen Gang wie eine Größe, die die Dimension einer Geschwindigkeit besitzt, und die gegeben ist durch:

$$W = (\beta D_a + w) \cdot e^{-\beta z},$$

ausgeschrieben:

$$W = \frac{w}{2}\left\{+\sqrt{1+\left(\frac{4{,}8\,D_a}{R\,w}\right)^2}+1\right\} \cdot e^{\frac{w z}{2 D_a}\left[\sqrt{1+\left(\frac{4{,}8 D_a}{R w}\right)^2}-1\right]}. \quad (25)$$

w ist zu deuten als diejenige Geschwindigkeit, die man den Teilchen im Querschnitt $z = 0$ erteilen müßte, um eine Teilchenströmung zu erhalten, die so groß ist, wie der durch den Querschnitt $z = z$ gehende Strom.

Statt einer vollständigen Diskussion nur ein Beispiel: Nehmen wir $R = 1{,}6$ cm, also $\frac{4{,}8}{R} = 3$, ferner $z = 10$ cm an. Dann wird (25):

$$\frac{W}{D_a} = \frac{w}{2 D_a}\left\{+\sqrt{1+\left(\frac{3}{w/D_a}\right)^2}+1\right\} e^{-\frac{10 w}{2 D_a}\left[+\sqrt{1+\left(\frac{3}{w/D_a}\right)^2}-1\right]}.$$

Der Gang dieser Funktion mit w/D_a wird aus Fig. 6 ersichtlich, wo w/D_a als Abszisse, W/D_a in logarithmischem Maßstab als Ordinate aufgetragen ist. Man sieht, daß bei $w \gg D_a$ nur ein verhältnismäßig langsamer Gang (proportional) vorhanden ist; unterhalb $5 D_a$ sinkt jedoch der longitudinale Strom immer rascher, erreicht bei $w = 0$ etwa den 10^{-6}ten Betrag von $w = 10 D_a$, um dann bei $w = -2 D_a$ bereits auf den 10^{-12}ten Teil zu sinken.

Der Fall der positiv und negativ unipolaren Diffusion unterscheidet sich von dem bisher behandelten ambipolaren nach unseren allgemeinen Sätzen bei gegebenem n_0 in der Verteilung von n überhaupt

nicht, und in der Größe der transportierten Ionenmenge nur durch den Faktor $1 + \frac{k^+}{k^-}$ bzw. $1 + \frac{k^-}{k^+}$. Wir können also, wenn wir nur den Gang der longitudinalen Ionenströme mit der Geschwindigkeit untersuchen wollen, Fig. 6 ungeändert auf die Fälle der unipolaren Diffusion übertragen. Man sieht also, daß auch hier nicht das Verhältnis der Gasgeschwindigkeit zur unipolaren Diffusionsgeschwindigkeit, sondern das zur ambipolaren Diffusionsgeschwindigkeit maßgebend ist, und daß die Theorie — soweit sie auf diesen Fall anwendbar ist — auch für den

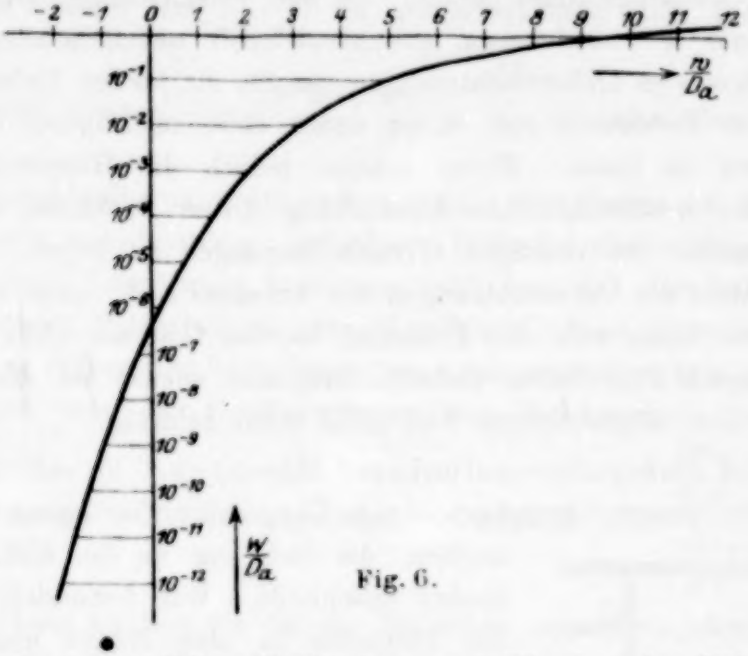


Fig. 6.

Elektronenstrom in einiger Entfernung vom Eingang der Röhre ein Absinken auf verschwindende Werte ergeben würde, solange die Geschwindigkeit w negativ, 0, oder klein gegen D_a/z ist.

Will man die Absolutgrößen der Diffusionsströme für die drei Hauptfälle miteinander vergleichen, so hat man sich in Fig. 6 die Kurve für positiv und negativ unipolare Diffusion um $\log\left(1 + \frac{k^+}{k^-}\right)$, (~ 0) und $\log\left(1 + \frac{k^-}{k^+}\right)$ (entsprechend 2 bis 3 Zehnerpotenzen) nach oben gerückt zu denken.

III. Zusätze.

1. Schwierigkeit allgemeinerer Ansätze. Verläßt man — immer unter Beschränkung auf quasineutrale Vorgänge — das Gebiet unserer Voraussetzungen, daß einer der drei Ausdrücke $\mathfrak{N}^+$, $\mathfrak{N}^-$ oder

$\mathfrak{R}^+ - \mathfrak{R}^-$ an allen Wänden verschwindet, so scheint man sogleich vor sehr komplizierten Problemen zu stehen. Es lassen sich dann zwar nach wie vor die positiven und negativen Teilchenströme $\mathfrak{R}^+$ und $\mathfrak{R}^-$ an jeder Stelle zusammensetzen aus den drei Bestandteilen

$$\mathfrak{R}_d^+ = -D_d^+ \operatorname{grad} n, \quad \mathfrak{R}_u^+ = \mp k^+ n \operatorname{grad} V$$

und $\mathfrak{v} n$. An Stelle der einfachen linearen Beziehungen für $\mathfrak{R}^+$ und $\mathfrak{R}^-$, die sich in dem ambipolaren und unipolaren Fall aus den Grenzbedingungen und dem Verschwinden der Divergenz ergeben, treten jedoch jetzt zwei Differentialgleichungen, die das Verschwinden der Divergenz von $\mathfrak{R}^+$ und $\mathfrak{R}^-$ ausdrücken, gleichberechtigt nebeneinander auf, und dieses System von Differentialgleichungen für die beiden Unbekannten V (elektrisches Potential) und n ist unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen zu lösen. Dabei scheint jedoch die Hauptschwierigkeit nicht in der mathematischen Behandlung dieses Problems, sondern in dem Aufsuchen der richtigen Grenzbedingungen zu liegen, da an den Wänden selbst die Voraussetzungen des Ansatzes nicht mehr erfüllt sind. Insbesondere kann man das Potential an den Grenzen nicht direkt mit den angelegten Potentialen identifizieren, und ebenso ist die Annahme $n = 0$ in dem allgemeineren Fall nicht mehr zulässig.

2. Ein ambipolar-unipolarer Mischtyp. Es soll deshalb nur noch eine für unsere Versuche wichtige Überschlagsüberlegung besprochen werden, die sich eng an die bisherigen Methoden anschließt. Wir behandeln den Fall der Diffusion in eine Röhre hinein, deren Wände isoliert sind, also ambipolare Ströme aufnehmen, während sich im Innern eine Elektrode befindet, die entweder als breiter Ring oder als Scheibe den ganzen Querschnitt beherrscht, und die positiv oder negativ unipolar absorbiert (Fig. 7).

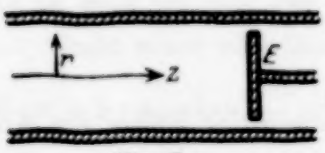


Fig. 7.

Man kann diesen Fall formal beherrschen, indem man die Glieder $\mathfrak{R}_u$ und $\mathfrak{R}_d$ zu einem Glied $\mathfrak{R}_{u\,d}$ zusammenfaßt und dieses Glied $= -\mathfrak{D} \operatorname{grad} n$ setzt, wobei jedoch $\mathfrak{D}$ in zunächst noch unbekannter Weise vom Ort und von der Richtung abhängt. Da nun aber unmittelbar über der unipolar absorbierenden Fläche die Bedingungen der unipolaren Diffusion (Stillstehen der einen Teilchensorte), in der Nähe der ambipolar absorbierenden Fläche die der ambipolaren Diffusion vorliegen, wird man in der Nähe dieser Flächen $\mathfrak{D} = D_a$ bzw. D_s^- zu setzen haben und annehmen können, daß im Diffusionsraum mit Zwischenwerten zwischen diesen beiden zu

rechnen ist. Für den Fall der positiv unipolaren Diffusion bei E, der ambipolaren an der Rohrwand, liegt der Fall sehr einfach, da sich D_a und D_g^+ kaum unterscheiden. Infolgedessen kann man n einfach aus der reinen Lösung, $\mathfrak{N}_g^+$ aus (13′) berechnen. Anders für die negativ unipolare Diffusion nach E bei ambipolarer Wanddiffusion. Diskutiert man hier den Einfluß einer räumlichen Veränderung von $\mathfrak{D}$ auf die Differentialgleichungen für n, die sich aus dem Verschwinden der Divergenz von $\mathfrak{N}^+$ und $\mathfrak{N}^-$ ergeben, so erkennt man, daß neben Gliedern mit $\mathfrak{D} \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$ usw. immer noch Glieder mit $\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial x} \cdot \frac{\partial n}{\partial x}$ zu berücksichtigen sind. Diese können vernachlässigt werden, wenn $\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \Big/ \frac{\partial n}{\partial x} \gg \frac{\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial x}}{\mathfrak{D}}$ ist, also desto eher, je schneller der Abfall von n ist und je größer das Gebiet ist, in dem der Übergang von ambipolarer zu unipolarer Diffusion sich vollzieht.

Aus dieser Überlegung kann man schließen, daß das Anlegen eines hohen positiven Potentials an eine Metallelektrode in einer isolierenden zylindrischen Röhre die Verteilung von n bei ruhendem Gas nur bis auf Entfernungen von der Größenordnung des Durchmessers beeinflussen wird. Denn da bei rein ambipolarer Diffusion hier $\frac{\frac{\partial^2 n}{\partial z^2}}{\frac{\partial n}{\partial z}} \sim \frac{2{,}4}{R}$ ist (die Z-Richtung ist hier die für die Variation von $\mathfrak{D}$ wichtigste), würde $\frac{\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial z}}{\mathfrak{D}}$, wenn es gleich $\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \Big/ \frac{\partial n}{\partial z}$ wäre, innerhalb 1 bis 2 Durchmessern Entfernung eine Änderung von 1 auf 100 bis 1000 erfahren haben, wie sie dem Unterschied zwischen negativ unipolarer und ambipolarer Diffusionskonstante in dem Extremfall des Quecksilbers entspricht. Würde sich der Ausgleich von $\mathfrak{D}$ auf die doppelte Entfernung verteilen, so wäre die Beeinflussung von n nur noch gering. Man kann also den obigen Schluß ziehen. Der Sinn der Abweichung ist, wie sich aus dem Vorzeichen ergibt, der, daß $\frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$ in der Nähe der unipolaren Elektrode größer wird, als wenn die Elektrode ambipolar wäre.

Man kann also schließen, daß für eine Elektrode, die sich in der Tiefe von mehreren Durchmessern, vom Anfang der Röhre aus berechnet,

befindet, auch im Fall der negativ unipolaren Elektrode und ambipolaren Wand die aufgenommenen Ströme von n annähernd durch eine der „reinen Lösungen" bestimmen, d. h. eben in der Regel verschwindend klein sind. Für die Fälle der Strömung und Gegenströmung des Gases erhält man ebenfalls in Entfernungen von Durchmesserlänge von der Elektrode E keine sehr große Abweichung, was sich am besten aus der Diskussion der linearen Lösung im strömenden Gas ergibt.

C. Quantitative Schlüsse aus den Versuchen.

1. Positive Wandströme in Großgleichrichtern. Versuche, die die feineren funktionalen Abhängigkeiten der Diffusionsströme von Dampfgeschwindigkeiten und der Form und Größe der Elektroden und

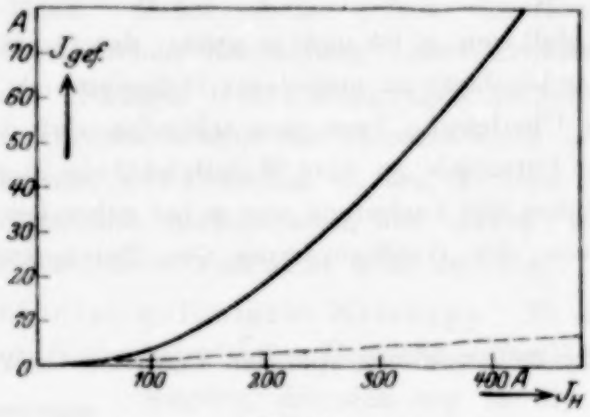


Fig. 8.

Wände in quasineutralen Entladungen zu messen gestatten würden, liegen unseres Wissens bis jetzt noch nicht vor. Die im folgenden zu ziehenden Schlüsse beschränken sich also auf die einfache relative Abschätzung von Gasgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit, indem sie von den entwickelten Formeln dabei nur einen ganz überschlägigen Gebrauch machen. Trotzdem halten wir eine derartige Diskussion zur Ergänzung des Vorhergehenden für nützlich.

In Fig. 8 ist eine Kurve aus der gemeinsam mit Herrn H. Schenkel veröffentlichten Arbeit des einen von uns reproduziert [1]), die den an das metallische Gefäß eines Großgleichrichters fließenden positiv unipolaren Sättigungsstrom in Abhängigkeit von der Hauptstromstärke J_H dargestellt. Die Diffusionstheorie der positiven Säule lehrt uns, daß das Verhältnis des Wandstromes zum Hauptstrom im ruhenden Gas weit-

[1]) Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **2**, 257—274, 1922.

gehend unabhängig von der Hauptstromstärke und vom Gasdruck [1]) anzunehmen ist und in weiten Gefäßen relativ kleine Werte besitzt. Wir werden daher berechtigt sein, das parabolische Anwachsen des Wandstromes einem durch die Dampfgeschwindigkeit des Quecksilbers erhöhten Ionentransport nach der Wand zuzuschreiben. Bei sehr kleinen Stromwerten ist der Anstieg etwa linear; hier können wir durch die Gasströmung noch unbeeinflußte Diffusion annehmen. Bei 400 Amp. Hauptstrom haben wir einen Wandstrom von 70 Amp.; die Extrapolation des Anfangswertes ergibt 6 Amp.; wir können also annehmen, daß durch die Dampfströmung der Wandstrom auf etwa den 12fachen Betrag gestiegen ist, der bei demselben Hauptstrom, jedoch ohne Gasströmung zu erwarten wäre.

Wir behandeln nun, in gröbster Annäherung, den Fall so, als ob es sich um unseren linearen Diffusionsvorgang mit einer Bewegung in der Diffusionsrichtung handelte (S. 185), bei dem die Dichte n_0 unabhängig von der Bewegung angenommen wird, und die Verschiedenheit der Wandströme nur auf Rechnung der Änderung der Geschwindigkeit w gesetzt wird. Wir haben dann Formel (16') anzuwenden, wobei jedoch, wenn es sich nur um den Vergleich zweier verschiedener Geschwindigkeiten handelt, der ohnehin von 1 kaum verschiedene Faktor $1 + \frac{k^+}{k^-}$ unterdrückt werden kann.

Unbekannt ist noch die Diffusionsstrecke Z, die sich auch wegen der Neubildung von elektrischen Teilchen nicht genau definieren läßt. Immerhin werden wir nicht sehr fehlgehen, wenn wir, wie bei einer Dimension des mit leitenden Wänden kommunizierenden Entladungsraumes von einigen Kubikdezimetern, die Diffusionsstrecke etwa $= 5$ cm annehmen, d. h. in dieser Entfernung von der Wand wäre ungefähr der konstante Wert der Dichte erreicht.

Das Verhältnis des Wandstromes bei der Geschwindigkeit w zum Wandstrom bei der Geschwindigkeit 0 würde dann nach (16') gegeben sein durch:

$$\frac{\frac{w}{D_a} \cdot Z}{1 - e^{-\frac{w}{D_a} Z}}.$$

[1]) Auch der Potentialgradient würde dann vom Gasdruck wenig abhängen. Dies ist das Kennzeichen der Entladungen, in denen der Potentialgradient wesentlich durch die Wanddiffusion bedingt ist; dagegen scheint der von Günther Schulze beobachtete, dem Druck proportionale „Normalgradient" durch den Wiedervereinigungsvorgang bedingt zu sein. (ZS. f. Phys. **22**, 70—97, 1924.)

wobei des verschiedenen Dampfdruckes wegen der Wert von D_a als ein Mittelwert für die verschiedenen in Kurve Fig. 8 anzunehmenden Dampfdrucke zu betrachten wäre. Den Wert 12 erhält dieser Ausdruck für $\frac{w}{D_a} \cdot Z \sim 12$, wir hätten also anzunehmen:

$$\frac{D_a}{Z} \sim \frac{w}{12}.$$

Über die in Großgleichrichtern auftretenden Gasgeschwindigkeiten finden wir wenigstens näherungsweise Angaben bei Günther-Schulze, „Dissoziation, Temperatur und Dampfdruck im Quecksilberlichtbogen“ [1]). Danach würden wir unter unseren Verhältnissen bei 400 Amp. mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 bis $10 \cdot 10^3$ cm/sec zu rechnen haben. Setzen wir für den Z-Wert 5 cm ein, so ergibt sich

$$D_a \sim \frac{5 \cdot 5}{12} \cdot 10^3 \text{ bis } \frac{5 \cdot 10}{12} \cdot 10^3,$$

also 2000 bis 4000 cm/sec. Vergleichen wir hiermit die theoretische Formel (7) für D_a,

$$D_a = \frac{k^+ k^-}{k^+ + k^-} (\mathfrak{B}^+ + \mathfrak{B}^-) \sim k^+ (\mathfrak{B}^+ + \mathfrak{B}^-),$$

so würden wir, da $\mathfrak{B}^- \sim 1$ Volt und $\mathfrak{B}^+ \leqslant \mathfrak{B}^-$ ist, hieraus einen Wert für die Beweglichkeit k^+ entnehmen können:

$$k^+ \sim 3000 \text{ cm/sec pro Volt/cm}.$$

Von diesem Wert kann man sagen, daß er jedenfalls in die erwartete Größenordnung fällt und daß somit die Erklärung der abnorm hohen Wandströme bei stärkerer Belastung auf der hier angenommenen Basis möglich erscheint.

2. Diffusion in einen Stutzen in Abhängigkeit von de Gasgeschwindigkeit. In dem durch Fig. 2, S. 166, dargestellten Versuch sind bei 40 Amp. Hauptstrom die Maximalwerte der von der Ringelektrode aufgenommenen positiv unipolaren Sättigungsströme nach der Reinigung des Hg-Dampfes von der Größenordnung 1 mA. Da sich die positiv unipolaren Diffusionskoeffizienten und Ströme in Hg-Dampf nur verschwindend wenig von den entsprechenden Koeffizienten und positiven Strömen im ambipolaren Fall unterscheiden, können wir den an die Ringelektrode fließenden Strom aus der ambipolaren Lösung berechnen; und wir können ferner annehmen, daß der von dem Ring aufgenommene

[1]) ZS. f. Phys. **11**, 262, 1922.

Strom angenähert gleich ist dem ganzen durch den Querschnitt an der oberen Stirnfläche des Ringes hindurchgehenden Strom [1]).

Wir können also, in der Bezeichnungsweise von S. 192, für den Zustand stärkster Kondensation setzen:

$$N_0 W . \varepsilon = 10^{-3} \text{ Amp.},$$

wenn ε die Elementarladung in Coulomb ausgedrückt bezeichnet.

Angenähert bekannt ist ferner der in den Eingang des Stutzens fließende Strom bei 40 Amp. Hauptstrom. Wir können diesen Strom ungefähr gleich dem Wandstrom setzen, der an der betreffenden Stelle der Hauptentladung von einer Fläche gleich dem Querschnitt des Stutzens aufgenommen werden würde. Diese Wandströme sind in der Größenordnung 1 bis 5 mA/qcm. Der Durchmesser des Stutzens beträgt etwa 3 cm, also wäre der Gasamtstrom 7 bis 35 mA. Nimmt man nun das Konzentrationsgefälle von der Größenordnung $N_0/3$ cm an — es kommt immer nur auf ganz rohe Schätzungen an —, so wird zu setzen sein:

$$\frac{N_a D_a \varepsilon}{3} \sim 7 \text{ bis } 35 . 10^{-3},$$

$$N_a D_a \varepsilon \sim 20 \text{ bis } 100 . 10^{-3},$$

folglich

$$\frac{w}{D_a} \sim \frac{1}{20} \text{ bis } \frac{1}{100}.$$

Suchen wir nun hierzu in Fig. 6 den dazugehörigen Wert von w/D_a auf (die in dem durchgerechneten Beispiel angenommenen Werte: Durchmesser 3,2 cm, Entfernung $z = 10$ cm entsprechen ungefähr den wirklichen Verhältnissen im Stutzen), so ergibt sich $w/D_a \sim 4$ für den Zustand stärkster Kondensation.

Hieran schließt sich eine neue Abschätzung von D_a, da man für den Wert von w aus dem Zuwachs des Quecksilbers im Stutzen angenäherte Schlüsse ziehen kann. Es sammelte sich auf dem Boden des Stutzens bei stärkster Kondensation in der Minute schätzungsweise $^1/_2$ g Hg. Nehmen wir im oberen Teil des Stutzens bis zum Ring für diesen Fall eine mittlere Wandtemperatur von etwa 80° C, also einen mittleren Druck von etwa

[1]) Im ruhenden Gas sowie bei kleinen Kondensationsgeschwindigkeiten trifft dies recht genau zu, bei sehr großen Kondensationsgeschwindigkeiten nicht mehr. Daß es jedoch der Größenordnung nach auch hier noch richtig sein wird, geht z. B. schon daraus hervor, daß von dem etwa 5 cm unter dem Ring befindlichen Bodenquecksilber in allen Fällen nur ein verschwindender oder wenigstens sehr kleiner Bruchteil des Ringstromes aufgenommen wurde.

0,1 mm Hg an, so würde das Gewicht des Hg-Dampfes pro Kubikzentimeter gegeben durch

$$\frac{0{,}1}{760}\cdot\frac{200{,}3}{22400}\cdot\frac{273}{273+80}\sim\cdot 10^{-6}\,\mathrm{g}.$$

Geht nun pro Sekunde $^1/_{120}$ g durch den Querschnitt hindurch, so ergibt sich die mittlere Geschwindigkeit w zu:

$$w\sim\frac{^1/_{120}}{10^{-6}}\sim 8000\,\mathrm{cm/sec}.$$

Da wir nun oben $w/D_a\sim 4$ errechneten, so folgt für unsere Druckverhältnisse ein Mittelwert von D_a, der gegeben ist durch

$$D_a\sim 2000,$$

was nahe mit dem Wert übereinstimmt, der aus dem Wandstrom in Großgleichrichtern geschlossen wurde. Beide Werte beziehen sich auf etwa verschiedene Verhältnisse und können nur auf eine Genauigkeit von etwa im Verhältnis 1 : 3 nach oben und unten Anspruch machen, so daß auf die Übereinstimmung der Zahlenwerte natürlich kein Gewicht zu legen ist. Wohl aber auf die Übereinstimmung der Größenordnung, die zudem mit der theoretisch zu schätzenden im Einklang ist.

Bei Erhitzung des Bodenquecksilbers im Stutzen haben wir die Verminderung der Kondensation bzw. die Stärke der Rückverdampfung nicht mehr geschätzt; qualitativ ist aber völlige Übereinstimmung zwischen den theoretischen Aussagen der Fig. 6 und dem beobachteten zeitlichen Stromgang Fig. 2 vorhanden. Nach Fig. 2 sinkt der beobachtete unipolare Sättigungsstrom durch die Zehnerpotenzen hindurch auf unmeßbar kleine Größen, nachdem der Bunsenbrenner eine bis zwei Minuten vorsichtig unter den etwa 10 ccm Hg enthaltenden Stutzen gebracht worden ist. Wir schätzen die dabei erreichte Temperatur des Hg auf etwa 100° C, also eben hinreichend, um den Kondensationsstrom zum Stillstand zu bringen bzw. eine schwache Rückverdampfung einzuleiten. Dem entspricht in Fig. 6 die Aussage, daß bei verschwindender Geschwindigkeit w des Dampfes die berechneten Ströme etwa eine Zehnerpotenz kleiner sind als bei voller Kondensation, wo wir $w\sim 4D_a$ annahmen.

Zum Schluß möchten wir noch einmal hervorheben, daß an eine quantitative Auswertung unserer Versuche zunächst nicht gedacht war und daß wir nicht beanspruchen können, von der unipolaren oder ambipolaren Diffusionskonstante der positiven Ionen im Hg-Dampf mehr als die Größenordnung bestimmt zu haben. Doch würden sich exakte Versuche jetzt, wie uns scheint, unter wohldefinierten Bedingungen in Angriff

nehmen lassen, und wir würden uns freuen, wenn unsere vorläufigen Versuche und ihre theoretische Diskussion als Anregung zu exakteren derartigen Bestimmungen dienen würden.

Zusammenfassung.

1. Läßt man aus einer Hg-Dampfentladung Quecksilber in einen angesetzten mit einer Elektrode versehenen Stutzen hineindestillieren, so zeigen sich bei negativen Elektrodenpotentialen Ströme mit Sättigungscharakter, die als positive Ionenströme zu deuten sind.

2. Erhitzt man den Stutzen, so sinken diese Ströme rasch durch viele Zehnerpotenzen hindurch auf einen unmeßbar kleinen Wert.

3. Dasselbe Verhalten, nur mit mehreren Zehnerpotenzen höherer Absolutstromstärke, zeigt der als Elektronenstrom zu deutende Strom bei positiven Elektrodenpotentialen (solange keine Zündung eintritt).

4. Das Zündpotential läßt sich durch Stoppen des in den Stutzen hineinströmenden Dampfes auf 100 Volt erhöhen.

5. Theorie der elektrischen Diffusion im ruhenden und strömenden Gase unter Voraussetzung des quasineutralen Verhaltens $[n^+ = n^-]$. In den drei Hauptfällen der positiv unipolaren, negativ unipolaren und ambipolaren Diffusion kann man von Feld- und Raumladungsbetrachtungen absehen und alles auf die Bestimmung der Dichteverteilung n zurückführen.

6. Die Differentialgleichung und die Grenzbedingungen für n sind in allen drei Fällen die gleichen (Kongruenzsatz); nur die auftretenden Diffusionsströme sind wegen der Verschiedenheiten der beiden unipolaren und der ambipolaren Diffusionskonstante verschieden. Diese Diffusionskonstanten werden in Abhängigkeit von der ungeordneten Bewegung und der elektrischen Beweglichkeit der Teilchen bestimmt.

7. Die wichtigsten Spezialfälle werden behandelt; insbesondere der lineare Fall im ruhenden und in der Diffusionsrichtung bewegten Gas und der Fall der Diffusion in einen unendlich langen Zylinder hinein bei ruhendem und strömendem Gas.

8. Die Anwendung der Theorie auf die Wandströme in Großgleichrichtern und auf die geschilderten Versuche ergibt in beiden Fällen in Hg-Dampf von etwa 100 μ Druck positiv unipolare und ambipolare Diffusionskonstanten von der Größenordnung 3000 ($cm^2\,sec^{-1}$).

Über das spezifische Gewicht des Quecksilbers.

Von **Karl Scheel** und **Friedr. Blankenstein.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 14. Dezember 1924).

Für das spezifische Gewicht zweier Quecksilberproben bei 0° ergaben sich die Werte 13,59540 und 13,59558, deren Differenz weit außerhalb der Messungsfehler liegt. In Verbindung mit früheren einwandfreien Beobachtungen wird als wahrscheinlichster Wert 13,59546 abgeleitet. — Als Nebenresultat der Messungen ergibt sich eine Bestätigung der früher in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt beobachteten Ausdehnung des Wassers und der Ausdehnung des Quecksilbers.

§ 1. Einleitung. Die ersten verläßlichen Messungen des spezifischen Gewichtes des Quecksilbers sind von Regnault[1]) nach der Pyknometermethode ausgeführt worden, der für 0° drei Werte 13,59599, 13,59578 und 13,59602, im Mittel 13,59599 angibt. Diese Resultate sind eingehend von Volkmann[2]) diskutiert worden. Er stellte fest, daß die Beobachtungen von Regnault durch zwei Fehlerquellen, die Ausweitung des Pyknometers durch das schwerere Quecksilber gegenüber der leichteren Wasserfüllung und durch die thermische Nachwirkung des Glasballons nach dem Auskochen, verfälscht seien. Beide Fehlerquellen lassen das spezifische Gewicht des Quecksilbers zu groß erscheinen, und in der Tat fand Volkmann durch eigene Versuche, bei denen er diese Fehlerquellen zu vermeiden suchte, den kleineren Wert 13,59593.

Regnaults und Volkmanns Zahlen beruhen beide auf einem Werte 0,999881 des spezifischen Gewichts des Wassers bei 0° nach den Messungen von Pierre. Setzen wir hierfür nach unserer heutigen besseren Kenntnis 0,999868 ein[3]), so erhalten wir korrigierte Werte: für Regnault 13,59598 und für Volkmann 13,59591.

Wenig später stellte Marek[4]) außerordentlich sorgfältige Messungsreihen über das spezifische Gewicht verschiedener Quecksilberproben an, die zwar aus der gleichen Quelle stammten, aber verschiedenen Reinigungsverfahren unterworfen waren. An zwei Proben fand er nach der Pyknometermethode bei 0° 13,595679 und 13,595648 und an fünf Proben

[1]) Regnault, Mém. de l'acad. de France **21**, 158, 1847.

[2]) Paul Volkmann, Wied. Ann. **18**, 209, 1881.

[3]) M. Thiesen, K. Scheel u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 1, 1900; vgl. auch Wärmetabellen der Phys.-Techn. Reichsanstalt, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1919, S. 48.

[4]) W. J. Marek, Trav. et Mém. Bur. intern. des Poids et Mes. **2**, D. S. 39 u. 54, 1883.

aus hydrostatischen Wägungen Werte, die zwischen 13,595458 und 13,595930 lagen und im Mittel 13,595635 ergaben. Mittelt man die nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen, so ergibt sich das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° zu 13,59565. Auch dies Resultat ist noch um den kleinen Betrag zu verbessern, um den man das spezifische Volumen des Wassers bei 0° (1,0001324) anders anzunehmen hat als Marek (1,0001172). Somit folgt schließlich als Resultat der Marekschen Beobachtungen 13,59544.

Im Jahre 1897 wurden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Versuche[1]) begonnen, das spezifische Gewicht des Quecksilbers aus Wägungen einer Masse von etwa 9 kg im Wasser bei den Temperaturen 0°, 10°, 20°, 30° und 40° zu erschließen. Das benutzte Quecksilber entstammte den Idriagruben und wurde ohne besondere Reinigung den käuflichen Eisenflaschen entnommen. Leider sind die Versuche seinerzeit aus äußeren Gründen nicht zu Ende geführt worden. Immerhin ergeben sie für das spezifische Gewicht bei 0° den vorläufigen Wert 13,59545, der mit dem vorstehend abgeleiteten Mittelwert aus den Marekschen Messungen vollständig übereinstimmt.

Ebenfalls in Übereinstimmung hiermit sind Beobachtungen von Guye und Batuecas[2]), welche das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° nach der Pyknometermethode gleich 13,59547 fanden. Nähere Angaben über die Herkunft des Quecksilbers und über die innere Übereinstimmung der Beobachtungen fehlen.

§ 2. Zweck der Untersuchung. Nach der Entdeckung der Isotopen hat die Kenntnis des spezifischen Gewichts des Quecksilbers erneut an Bedeutung gewonnen. Insbesondere schien es nötig in Rücksicht auf die gesetzliche Definition der Einheit des elektrischen Widerstandes des Quecksilbers, das zur Verkörperung dieser Einheit diente — im folgenden als Quecksilber E bezeichnet — auch sein spezifisches Gewicht zu untersuchen. Dies Quecksilber entstammt einem größeren Vorrat unbekannten Ursprungs und ist vielfach, meist bis auf einen sehr kleinen Rest destilliert worden.

Daneben wurde eine zweite Quecksilberprobe — als Quecksilber III bezeichnet — untersucht, das dem schon aus älterer Zeit vorhandenen, wahrscheinlich aus den Idriagruben herrührenden Vorrat der Abteilung III entnommen war. Dies Quecksilber ist bei den Arbeiten der Reichs-

[1]) Thiesen u. Scheel, Auszug aus dem dem Kuratorium der Reichsanstalt im März 1898 erstatteten Tätigkeitsbericht. ZS. f. Instrkde. **18**, 138, 1898.

[2]) Ph. A. Guye u. T. Batuecas, Journ. chim. phys. **20**, 325, 1923.

anstalt, insbesondere bei der Messung kleiner Drucke, viel benutzt und wurde vor seinem jetzigen Gebrauch im Vakuum destilliert, wobei im Rückstand neben schmutzartigen Verunreinigungen geringe Mengen Silber gefunden wurden [1]).

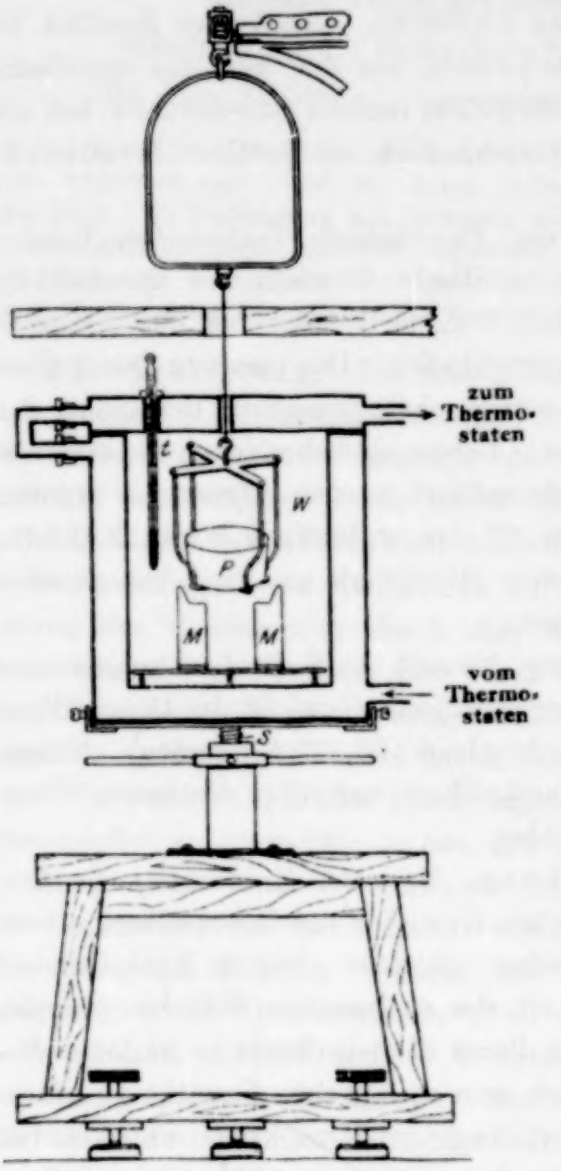


Fig. 1.

§ 3. Methode und Versuchsanordnung. Das spezifische Gewicht des Quecksilbers wurde nach der hydrostatischen Methode ermittelt. Etwa 1 kg der zu untersuchenden Probe befand sich in einem niedrigen, außen und innen glasierten dünnwandigen Porzellangefäß, mit welchem es in Luft und in destilliertem Wasser gewogen wurde. Masse und Volumen des Porzellangefäßes mußten besonders bestimmt und in Rechnung gesetzt werden.

Die Wägungen in Luft wurden nach der Gaußschen Methode der Vertauschung, die Wägungen in Wasser nach der Substitutionsmethode ausgeführt. Bei den Wasserwägungen (Fig. 1) befand sich das Porzellangefäß *P* in einem aus vier Drähten gebildeten Gehänge mit kreuzförmig ausgeschnittenem Boden, welchem ein auf dem Boden des Wassergefäßes fest aufgestellter Messingbock mit vier senkrecht angeordneten, stufenförmig ausgeschnittenen Lappen *M* gegenüberstand. Gehänge und Bock waren so gegeneinander verdreht, daß beim Heben des ganzen Wassergefäßes vermittelst einer Schraube *S* die Lappen durch die vom Kreuz freigelassenen Lücken des Gehänges

[1]) Die elektrische Leitfähigkeit der beiden Quecksilberproben wird in der Reichsanstalt noch gemessen werden.

griffen und das Porzellangefäß vom Gehänge abhoben. Beim Senken des Wassergefäßes wurde umgekehrt das Porzellangefäß wieder auf das Gehänge abgesetzt. Auf diese Weise war die Wage einmal mit Gehänge und Porzellangefäß, das andere Mal nur mit dem Gehänge allein belastet. Der Gewichtsunterschied wurde durch Gewichtsstücke auf der Luftschale der Wage ausgeglichen, welche nach Reduktion auf den leeren Raum das Gewicht des Porzellangefäßes im Wasser ergaben.

Das zur Aufnahme des destillierten Wassers dienende Wassergefäß W war doppelwandig ausgebildet und mit einem doppelwandigen Deckel bedeckt. Durch den mantelförmigen Raum des Gefäßes und durch das Innere des Deckels floß dauernd ein Strom auf konstanter Temperatur gehaltenen Wassers, welches durch eine Turbine einem Thermostaten entnommen und in diesen zurückgedrückt wurde. Der Temperaturausgleich mit dem destillierten Wasser des Innenraumes sowie dem Quecksilber und dem Porzellangefäß dauerte sehr lange. Brauchbare Wägungen konnten erst nach fünfstündigem Betrieb erhalten werden.

Der Innenraum des Wassergefäßes sowie Gehänge und Messingbock waren gut verzinnt. Leider konnte man die Vorteile der Verzinnung für die Reinhaltung des destillierten Wassers nicht voll ausnutzen, weil es unmöglich war, in dem undurchsichtigen Gefäße die letzten kleinen, am Gehänge und am Porzellangefäß haftenden Luftbläschen mit Sicherheit zu entfernen. Das gelang erst nach Zuhilfenahme eines Glaseinsatzes, den man nach Belieben herausheben und wieder einsenken konnte. Trotzdem hat das destillierte Wasser, das käuflichen Vorräten aus Glasballons entnommen wurde, seine Reinheit gut bewahrt. Sein Leitvermögen war bei Beginn der Versuche kurz nach der Entnahme aus dem Glasballon und nach der Entlüftung $1{,}0 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^{-1}}$ und stieg während der Messungsreihe von 4. bis 13. September 1924 auf $6{,}3 \cdot 10^{-6}$, während der Messungsreihe vom 26. September bis 3. Oktober 1924 auf $8{,}0 \cdot 10^{-6}$.

Die Entlüftung des Wassers wurde in dem Gefäß W selbst vorgenommen. Zu diesem Zweck war für das Wassergefäß ein zweiter starkwandiger Deckel vorgesehen, der auf das Gefäß luftdicht aufgeschliffen war. Eine Bohrung mit angesetztem Stutzen erlaubte, die Verbindung mit der Luftpumpe herzustellen. Während des Evakuierens wurde durch den Mantel des Gefäßes Wasserdampf geleitet.

Zur Messung der Temperatur des destillierten Wassers während der Wägungen wurde ein vielfach mit Normalthermometern verglichenes Quecksilberthermometer t benutzt, dessen Gefäß in mittlerer Höhe der Quecksilbermasse angeordnet war.

§ 4. Gewichtsätze und Reduktion der Wägungen. Zu den Wägungen diente meist ein vergoldeter Messingsatz, Nr. 5, der von der Abteilung I für Maß und Gewicht der Reichsanstalt bestimmt worden war; einige Wägungen wurden mit einem platinierten Kupfersatz, ϑ, ausgeführt, dessen Korrektionen aufs neue ermittelt wurden.

Die Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum wurde in der üblichen Weise ausgeführt. Die Lufttemperatur wurde mit geprüften Quecksilberthermometern, die Feuchtigkeit mit einem Haarhygrometer, das wiederholt mit dem Assmannschen Aspirationspsychrometer geeicht wurde, ermittelt. Der Einfluß des Kohlensäuregehalts der Luft blieb unberücksichtigt. Das spezifische Gewicht der Luft bei 0° und 76 cm Druck wurde gleich 0,0012928 angenommen.

Bei der Reduktion der Wasserwägungen ist noch eine Korrektion zu berücksichtigen, welche davon herrührt, daß bei abgesetztem Porzellangefäß der Aufhängedraht um so viel tiefer in das destillierte Wasser eintaucht als bei Belastung des Wassergehänges, wie das Wassergefäß W durch die Schraube S zwischen beiden Lagen in der Höhe verstellt ist. Die Korrektion ist gleich der Masse eines dem aus- und eintauchenden Drahtstück entsprechenden Wasserfadens. Da der benutzte platinierte Platindraht 0,4 mm dick war und die Höhenverstellung jedesmal 11 mm betrug, so hatte die Korrektion bei allen Quecksilberwägungen den Wert 1,38 mg.

§ 5. Auswägung des Porzellangefäßes. Die Masse des Porzellangefäßes wurde gleich 40,40425 g gefunden; sein Volumen ergab sich als Mittel aus mehreren Einzelwägungen

bei 21,4°	17,51549 ± 0,00007 ml
„ 29,9°	17,51701 ± 0,00007 „
im Mittel bei 25,6$_5$°	17,51625 ml

Unter Berücksichtigung des bekannten kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Berliner Porzellans folgt hieraus das Volumen des Gefäßes bei der Temperatur t^0

$$v_t = (17{,}51539 + 0{,}000153\,t)\,\text{ml}.$$

§ 6. Masse des Quecksilbers. Für die bei den Wägungen benutzten Massen des Quecksilbers wurden folgende Werte gefunden:

A. Quecksilber E:	1. Reihe, Wägung am Anfang der Reihe	909,0909 g	
	2. Reihe, „ „ „ „ „	909,0914 g	
	3. Reihe, „ „ „ „ „	909,0762 g	Mittel
	„ „ Ende „ „	909,0762 g	909,0762 g
B. Quecksilber III:	Wägung am Anfang der Reihe	999,6435 g	Mittel
	„ „ Ende „ „ „	999,6435 g	999,6435 g

Tabelle 1. Spezifisches Gewicht des Quecksilbers E.

1. Reihe: Wägungen ausgeführt mit Gewichtssatz „9".

Tag	t Grad	Volumen in ml			Spezifisches Gewicht		Mittel	Abweichung vom Mittel
		Hg + P	P	Hg	Hg_t	Hg_0		
25. 7. 24	22,684	84,65968	17,51580	67,14388	13,53945	13,59535	13,59548	— 0,00013
28. 7. 24	22,606	84,65791	17,51578	67,14213	13,53980	13,59551		+ 0,00003
30. 7. 24	22,716	84,65882	17,51580	67,14302	13,53961	13,59559		+ 0,00011

2. Reihe: Wägungen ausgeführt mit Gewichtssatz Nr. 5.

25. 7. 24	22,692	84,65999	17,51579	67,14420	13,53939	13,59531	13,59538	— 0,00007
28. 7. 24	22,630	84,65837	17,51579	67,14258	13,53972	13,59548		+ 0,00010
30. 7. 24	22,733	84,66033	17,51580	67,14453	13,53932	13,59534		— 0,00004
29. 7. 24	30,005	84,75015	17,51692	67,23323	13,52146	13,59532	13,59540	— 0,00008
31. 7. 24	30,014	84,74950	17,51692	67,23258	13,52159	13,59547		+ 0,00007

3. Reihe: Wägungen ausgeführt mit Gewichtssatz Nr. 5.

4. 9. 24	22,290	84,65357	17,51573	67,13784	13,54044	13,59537	13,59540	— 0,00003
4. 9. 24	22,300	84,65325	17,51574	67,13751	13,54051	13,59542		+ 0,00002
8. 9. 24	22,398	84,65489	17,51599	67,13890	13,54023	13,59542		+ 0,00002
8. 9. 24	22,413	84,65508	17,51601	67,13907	13,54020	13,59543		+ 0,00003
10. 9. 24	22,355	84,65426	17,51592	67,13834	13,54034	13,59543		+ 0,00003
10. 9. 24	22,356	84,65464	17,51592	67,13872	13,54027	13,59536		— 0,00004
12. 9. 24	22,224	84,65283	17,51573	67,13710	13,54059	13,59536		— 0,00004
12. 9. 24	22,226	84,65268	17,51573	67,13695	13,54062	13,59539		— 0,00001
6. 9. 24	29,930	84,74750	17,51691	67,23059	13,52176	13,59543	13,59538	+ 0,00005
6. 9. 24	29,940	84,74786	17,51691	67,23095	13,52169	13,59539		+ 0,00001
9. 9. 24	29,945	84,74816	17,51691	67,23125	13,52163	13,59535		— 0,00003
9. 9. 24	29,946	84,74799	17,51691	67,23108	13,52167	13,59539		+ 0,00001
11. 9. 24	29,956	84,74830	17,51692	67,23138	13,52161	13,59535		— 0,00003
11. 9. 24	29,956	84,74819	17,51692	67,23127	13,52163	13,59537		— 0,00001
13. 9. 24	29,944	84,74813	17,51691	67,23122	13,52164	13,59535		— 0,00003

Tabelle 2. Spezifisches Gewicht des Quecksilbers III.

Wägungen ausgeführt mit Gewichtssatz Nr. 5.

Tag	t Grad	Volumen in ml			Spezifisches Gewicht		Mittel	Abweichung vom Mittel
		Hg + P	P	Hg	Hg_t	Hg_0		
26. 9. 24	22,270	91,34092	17,51573	73,82519	13,54068	13,59556	13,59557	— 0,00001
26. 9. 24	22,274	91,34094	17,51573	73,82521	13,54068	13,59557		± 0,00000
29. 9. 24	22,243	91,34059	17,51573	73,82486	13,54074	13,59555		— 0,00002
29. 9. 24	22,268	91,34088	17,51573	73,82515	13,54069	13,59557		± 0,00000
1. 10. 24	22,228	91,34051	17,51573	73,82478	13,54076	13,59551		— 0,00006
1. 10. 24	22,223	91,34049	17,51573	73,82476	13,54076	13,59552		— 0,00005
2. 10. 24	22,203	91,33956	17,51572	73,82384	13,54093	13,59565		+ 0,00008
4. 10. 24	22,216	91,34001	17,51572	73,82429	13,54085	13,59561		+ 0,00004
27. 9. 24	29,810	91,44315	17,51689	73,92626	13,52217	13,59555	13,59558	— 0,00003
27. 9. 24	29,825	91,44315	17,51689	73,92626	13,52217	13,59559		+ 0,00001
30. 9. 24	29,782	91,44310	17,51689	73,92621	13,52218	13,59550		- 0,00008
30. 9. 24	29,784	91,44250	17,51689	73,92561	13,52229	13,59561		+ 0,00003
3. 10. 24	29,750	91,44201	17,51688	73,92513	13,52238	13,59562		+ 0,00004
3. 10. 24	29,753	91,44206	17,51688	73,92518	13,52237	13,59562		+ 0,00004

§ 7. Resultate. Die Resultate der Untersuchung sind in der Tabelle 1 und 2 für die beiden Quecksilberproben zusammengestellt, und zwar für jede Reihe getrennt nach den in der Nähe von 20 und 30° liegenden Wassertemperaturen, deren genaue Werte in der zweiten Spalte verzeichnet sind. Unter Zugrundelegung der in der Reichsanstalt ausgeführten Messungen über die Ausdehnung des Wassers [1]) und des daraus berechneten spezifischen Gewichts des Wassers [2]) ergaben sich dann als unmittelbares Wägungsresultat die in der dritten Spalte aufgeführten Volumina des Quecksilbers und des Porzellangefäßes P, welch letzteres nach § 5 zu berechnen und abzuziehen ist, um die Volumina des Quecksilbers allein zu erhalten. Die Division in die Masse des Quecksilbers (§ 6) liefert endlich das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei der Temperatur t (6. Spalte).

Um diese Werte miteinander vergleichbar zu machen, sind sie mit dem in der Reichsanstalt gefundenen, zwischen 0 und 100° geltenden Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers [3])

$$\left\{18{,}182\frac{t}{100}+0{,}078\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\}10^{-3}$$

sämtlich auf das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° umgerechnet (7. Spalte) und gruppenweise zu Mittelwerten vereinigt.

Aus den Tabellen 1 und 2 lassen sich dann folgende Schlüsse ziehen:

a) Die Wägungen des Quecksilbers E mit dem Gewichtssatz ϑ weichen nur unbeträchtlich von denen mit dem Gewichtssatz Nr. 5 ab.

b) Die verschiedenen Reihen für das Quecksilber E, bei denen verschiedene Mengen Quecksilber gewogen wurden, stimmen gut miteinander überein.

c) Die aus Wägungen bei 20 und 30° abgeleiteten spezifischen Gewichte bei 0° stimmen vorzüglich miteinander überein. Hieraus ergibt sich die Richtigkeit des zur Reduktion auf 0° benutzten Ausdehnungskoeffizienten.

d) Vereinigt man sämtliche Werte zu Hauptmitteln, so findet man das spezifische Gewicht bei 0°

vom Quecksilber E	13,595 40
vom Quecksilber III	13,595 58

---

[1]) M. Thiesen, K. Scheel und H. Diesselhorst, Wiss. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 1, 1900.

[2]) Wärmetabellen der Phys.-Techn. Reichsanstalt, Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, 1919, S. 48.

[3]) M. Thiesen, K. Scheel und L. Sell, Wiss. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **2**, 184, 1895 und Karl Scheel und Wilhelm Heuse, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 139, 1912; vgl. auch Wärmetabellen S. 22.

Der Unterschied dieser beiden Hauptmittel fällt weit außerhalb der Beobachtungsfehler. Ob er auf Verunreinigungen einer oder beider Proben Quecksilber zurückzuführen ist oder ob man annehmen soll, daß beide Proben verschiedene Isotopengemische sind — Quecksilber III ist nur wenig, Quecksilber E sehr oft destilliert worden —, muß unentschieden bleiben. Für alle praktischen Zwecke ist der Unterschied mit wenig mehr als $^1/_{100\,000}$ des Wertes nur klein und würde selbst bei der Verkörperung des gesetzlichen Ohm nicht mehr von Bedeutung sein. Es mag deshalb erlaubt sein, obige beiden Werte zu einem Mittel 13,595 49 zu vereinigen.

§ 8. Vergleichung mit früher gefundenen Werten. Lassen wir die Ergebnisse der Untersuchungen von Regnault und Volkmann außer Betracht, so wurde das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° gefunden von

Marek	13,595 44
Thiesen und Scheel	13,595 45
Guye und Batuecas	13,595 47
Scheel und Blankenstein	13,595 49

Diese Werte stimmen genügend überein, so daß man das Mittel aus den vier Zahlen 13,595 46 als den wahrscheinlichsten Wert für das spezifische Gewicht des Quecksilbers annehmen kann.

§ 9. Tabelle. Das spezifische Gewicht des Quecksilbers kann demnach zwischen 0 und 100° durch die Formel

$$13{,}595\,46 : \left\{1 + \left[18{,}182\,\frac{t}{100} + 0{,}078\left(\frac{t}{100}\right)^2\right]\cdot 10^{-3}\right]$$

dargestellt werden, nach welcher die folgenden Werte der Tabelle 3 berechnet sind.

Tabelle 3. Spezifisches Gewicht des Quecksilbers.

t Zehner	Einer									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	13,59546	59299	59052	58805	58558	58311	58064	57817	57571	57324
10	57077	56831	56585	56338	56092	55846	55600	55354	55108	54862
20	54616	54370	54124	53879	53633	53388	53142	52897	52651	52406
30	52161	51916	51671	51426	51181	50936	50691	50447	50202	49957
40	49713	49469	49224	48980	48736	48491	48247	48003	47759	47516
50	47272	47028	46784	46541	46297	46054	45810	45567	45324	45080
60	44837	44594	44351	44108	43865	43622	43380	43137	42894	42652
70	42409	42167	41925	41682	41440	41198	40956	40714	40472	40230
80	39988	39746	39505	39263	39022	38780	38539	38297	38056	37815
90	37574	37333	37092	36851	36610	36369	36128	35888	35647	35406
100	35166	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Über die K-Röntgenabsorptionsspektra der Elemente Si, Ti, V, Cr, Mn und Fe.

Von **Axel E. Lindh** in Lund.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 16. Dezember 1924.)

Vor kurzem habe ich die Resultate einer Untersuchung über das K-Röntgenabsorptionsspektrum der Elemente Kalium und Calcium mitgeteilt [1]). Diese Untersuchung ergab, daß auch bei diesen Elementen die Lage der K-Absorptionskante von der chemischen Bindung des absorbierenden Atoms abhängig ist, was früher von mir bei den Elementen Phosphor, Schwefel und Chlor nachgewiesen ist [2]).

Unten wird ein kurzer Bericht einer ähnlichen Untersuchung über das K-Röntgenabsorptionsspektrum der Elemente Silicium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan und Eisen mitgeteilt. Die experimentellen Anordnungen bei der vorliegenden Untersuchung waren dieselben wie die früher beschriebenen [3]). Der Abstand Platte—Drehachse des benutzten Vakuumspektrographen betrug 124,45 mm, die Spaltweite 0,1 mm. Als Gitter wurde bei den Si-Aufnahmen Gips ($\log 2d = 1{,}18056 - 8$) und bei den übrigen Kalkspat ($\log 2d = 0{,}78233 - 8$) benutzt.

A. Das K-Absorptionsspektrum des Siliciums. Die Untersuchung von Fricke über die K-Röntgenabsorptionsspektra der leichteren Elemente umfaßt die Elemente Mangan bis zu Chrom mit Ausnahme von Silicium. Die Aufnahme dieser Absorptionskante ist Fricke nicht gelungen und man findet in seiner Mitteilung [4]) einen ausführlichen Bericht über die Schwierigkeiten, die hiermit verbunden waren. Fricke spricht die Vermutung aus, daß die erwähnte Absorptionskante mit der zugleich erhaltenen M_β-Linie des Wolframs zusammenfällt. Das Auftreten dieser Linie wird durch die Verwendung eines Wolfram-Glühdrahtes in der Röntgenröhre erklärt. Um die Si-Kante auf der Platte zum Vorschein zu bringen, war es darum, Frickes Meinung nach, notwendig, anderes Material für den Glühdraht zu verwenden. Versuche wurden mit Platin und Molybdän gemacht, aber ohne Erfolg. Als absorbierende Substanz wurde von Fricke das freie Element Si verwendet. Bei den von mir

[1]) Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik **18**, Nr. 14, S. 12, 1924.

[2]) C. R. **172**, 1175, 1921; ZS. f. Phys. **6**, 303, 1921; C. R. **175**, 25, 1922; Diss. Lund, 1923.

[3]) l. c.

[4]) Phy . Rev. **16**, 202, 1920.

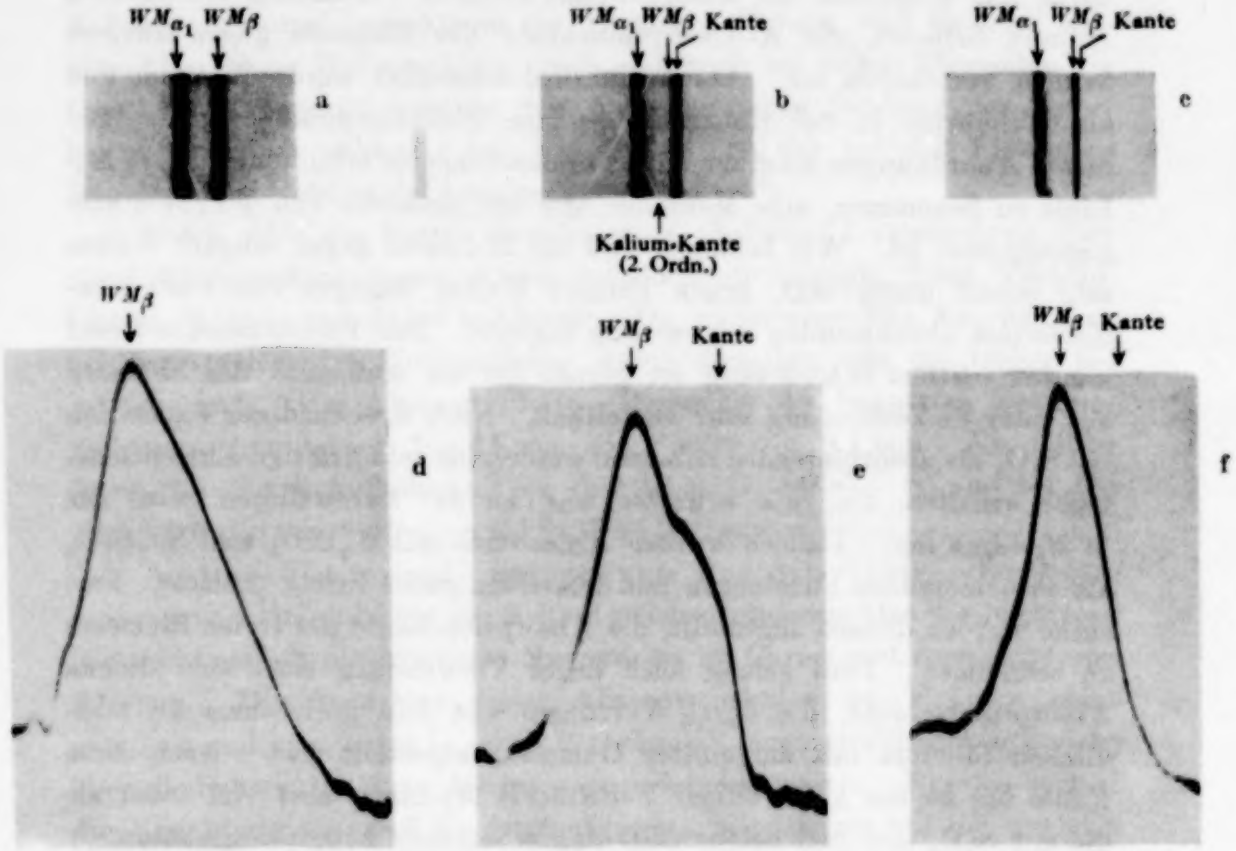
gemachten Aufnahmen wurde zuerst als Substanz SiO_2 benutzt. Wenn nämlich die Vermutung von Fricke betreffs der Lage der Absorptionskante des freien Elements richtig war, mußte die Kante des Siliciums an die kurzwellige Seite der WM_β-Linie fallen, wenn man als absorbierende Substanz eine Si-Verbindung benutzt, dies unter Voraussetzung, daß der von mir bei den Elementen P, S, Cl, K und Ca nachgewiesene Verschiebungseffekt auch bei Si existiert. Dieser Verschiebungseffekt besteht darin, daß wenn sich das absorbierende Atom in Verbindung mit anderen Atomen befindet, die K-Absorptionskante des Elements gegen kürzere Wellen verschoben ist. Als Antikathodenmaterial wurde Wolfram und als Glühkörper in der Röntgenröhre eine Wolframspirale benutzt. Bei diesen Anordnungen sind also alle Voraussetzungen erfüllt, um die WM_β-Linie zu bekommen, eine Methodik, die der Methodik von Fricke entgegengesetzt ist. Wie bekannt, sind die M-Linien gegen längere Wellen sehr scharf abgegrenzt, gegen kürzere Wellen dagegen von einer kontinuierlich abnehmenden Schwärzung begleitet. Das Vorhandensein dieser kontinuierlichen Schwärzung ist gerade für die Aufnahme der Si-Kante aus einer Si-Verbindung sehr vorteilhaft. Nach dreistündiger Exposition mit SiO_2 als absorbierender Substanz wurde eine sehr kräftige Absorptionskante erhalten, die, wie erwartet war, an der kurzwelligen Seite der WM_β-Linie lag. Danach wurden Aufnahmen mit K_2SiO_3 und Na_2SiO_3 als absorbierenden Substanzen mit demselben guten Erfolg gemacht. Versuche wurden danach angestellt, die Absorptionskante des freien Elements zu bekommen. Dies gelang auch durch Verwendung einer sehr dicken Absorptionsschicht, die durch Verrühren von fein geriebenem kristallinischen Silicium mit aufgelöster Gelatine hergestellt war. Auch diese Kante lag an der kurzwelligen Seite der WM_β-Linie, aber viel näher als die mit SiO_2 und den beiden Silikaten erhaltenen Absorptionskanten.

Fig. 1 gibt die erhaltenen Platten mit den zugehörigen Photometerkurven wieder. In der Tabelle 1 sind die erhaltenen Wellenlängenwerte angegeben. Wie man aus dieser Zusammenstellung sieht, ist die Verschiebung der Absorptionskante des Siliciums aus der Kieselsäure und den Silikaten im Verhältnis zu der Absorptionskante des freien Elements sehr beträchtlich, im Mittel 23,5 X.-E., was einer Differenz von 6,4 Volt entspricht.

B. Das K-Absorptionsspektrum des Titans. Als absorbierende Substanzen wurden nur das freie Element und Titansäure, TiO_2, benutzt, andere Ti-Verbindungen standen mir nicht zur Verfügung. Die berechneten Wellenlängen und die Voltdifferenzen im Verhältnis zu der

Absorptionskante des freien Elements sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

In einer neulich erschienenen Arbeit hat Coster[1]) als Wellenlänge der *K*-Kante des freien Titans 2484,0 X.-E. angegeben. Dieser Wert weicht beträchtlich von der von mir erhaltenen Wellenlänge, 2491,2 X.-E., ab. Wahrscheinlich ist das von Coster benutzte Titan nicht reines Titan gewesen, sondern ein Titanoxyd.



WM_β-Linie ohne Absorptionsschicht.

WM_β-Linie mit K_2SiO_3 als Absorptionsschicht.

WM_β-Linie mit Si als Absorptionsschicht.

Fig. 1.

In der oben erwähnten Arbeit von Coster ist auch eine „Feinstruktur" beschrieben, die Coster bei der *K*-Absorptionskante der Elemente Ti, V, Cr und Mn aus den höheren Sauerstoffverbindungen dieser Elemente gefunden hat. Diese Feinstruktur besteht in einer weißen Linie, die an der langwelligen Seite der Absorptionskante liegt. Das Vorkommen dieser Linie hat Coster theoretisch zu erklären versucht.

[1]) ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924.

Tabelle 1.

a = Abstand: Absorptionskante—Referenzlinie [Ca $K\alpha$, 2. Ordn.][1]).

Platte Nr.	Präparat	Valenz	a mm	$\Delta\varphi$	λ X.-E.	Mittelwert	ν/R	ΔV Volt
28	Si		0,51	7,0′	6731,0		135,38	—
20	SiO_2	IV.	0,07	1,0	6707,3	6707,5	135,85	6,4
15	SiO_2	„	0,08	1,1	6707,7			
23	Na_2SiO_3	„	0,07	1,0	6707,3		135,86	6,5
24	K_2SiO_3	„	0,08	1,1	6707,7		135,85	6,3

Mir scheint es jedoch, daß die Erklärung der Existenz dieser „anomalen Absorptionslinie“ viel einfacher ist, als Coster angenommen hat. Anstatt wie Coster die Mitte der erwähnten Linie zu messen, habe ich die langwellige Kante der Linie gemessen, diese Kante ist in Tabelle 2 mit K' bezeichnet. Wie man aus der Tabelle ersieht, fällt der Wellenlängenwert dieser Kante sehr gut mit dem Wellenlängenwert der Absorptionskante, K, des reinen Titans zusammen. Die Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Meiner Meinung nach muß diese Absorptionslinie dem freien Element zugeschrieben werden. Wahrscheinlich werden die höheren Sauerstoffverbindungen während der Röntgenbestrahlung reduziert, so daß man in der Absorptionsschicht auch das freie Element bekommt. Bei den beiden Platten 82 und 89 kommt die erwähnte Linie nicht so gut zum Vorschein, daß sie gemessen werden kann.

Tabelle 2.

a = Abstand: Absorptionskante—Referenzlinie (V $K\alpha_1$).

Platte Nr.	Präparat	Valenz		a mm	$\Delta\varphi$	λ X.-E.	Mittelwert	ν/R	ΔV Volt
83	Ti		K	0,32	4,4′	2491,4			
85	„		„	0,32	4,4	2491,4	2491,2	365,78	—
91	„		„	0,34	4,7	2490,9			
94	„		„	0,33	4,6	2491,1			
82	TiO_2	IV.	K	0,72	9,9	2482,5			
89	„	„	K	0,71	9,8	2482,7	2482,6	367,05	17,0
95	„	„	K	0,71	9,8	2482,7			
			K'	**0,35**	**4,8**	**2490,7**	—	—	—

C. Das K-Absorptionsspektrum des Vanadiums. Außer dem reinen Element wurden hier die beiden Verbindungen Ammoniumvanadat, H_4NVO_3, und Vanadinsäure, V_2O_5, als absorbierende Substanzen

[1]) Die Wellenlängen sämtlicher vorkommenden Referenzlinien sind Siegbahns „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“ entnommen.

benutzt. Die Resultate sind aus Tabelle 3 ersichtlich. Bei der Aufnahme der Absorptionskante des reinen Elements (von Kahlbaum) zeigten sich auf den Platten zwei Absorptionskanten, eine kräftige und gegen kürzere Wellenlängen eine schwächere. Diese Kanten sind in Tabelle 3 mit K bzw. K'' bezeichnet. Das Vorkommen dieser beiden Kanten erschien am Anfang ganz rätselhaft. Da das Aussehen des Präparats aber vermuten ließ, daß dies zum Teil oxydiert war, wurden neue

Tabelle 3.

a = Abstand: Absorptionskante—Referenzlinie ($Cr\,K\alpha_1$). Bei den mit * bezeichneten Platten ist als Referenzlinie die $K\alpha_1$-Linie des Vanadiums benutzt.

Platte Nr.	Präparat	Valenz		a mm	$\Delta\varphi$	λ X.-E.
12 A [1])	V		K	0,96	13,2′	2263,3
			K''	1,13	15,5	2259,5
13 A	„		K	0,97	13,3	2263,2
			K''	1,13	15,5	2259,5
20 C	„		K	0,96	13,3	2263,2
			K''	1,13	15,6	2259,4
23 C	„		K	0,99	13,7	2262,5
			K''	1,14	15,7	2259,2
26 C	„		K	0,98	13,5	2262,8
			K''	—	—	—
27 C	„		K	0,97	13,4	2263,0
			K''	—	—	—
15 C *)	V_2O_5	V	K	10,78	2° 28,9′	2257,2
			K'	**10,50**	**2 25,0**	**2263,5**
18 C *)	H_4NVO_3	„	K	10,77	2 28,8	2257,3
			K'	**10,51**	**2 25,2**	**2263,2**
21 C	„	„	K	1,23	0 17,0	2257,2
			K'	**0,97**	**0 13,4**	**2263,0**
22 C	„	„	K	1,25	0 17,3	2256,6
			K'	**0,98**	**0 13,5**	**2262,8**
103	„	„	K	1,22	0 16,9	2257,3
			K'	**0,95**	**0 13,1**	**2263,5**

Zusammenfassung

Präparat		λ X.-E.	ν/R	ΔV Volt
V	K	2263,0	402,67	—
	K''	2259,4	403,31	8,7
V_2O_5	K	2257,2	403,71	14,0
	K'	**2263,5**	**402,58**	—
H_4NVO_3	K	2257,1	403,72	14,2
	K'	**2263,1**	**402,65**	—

[1]) Die Platten 12 A und 13 A sind mit einem Vakuumspektrographen aufgenommen, in dem der Abstand Drehachse—Platte 128,19 mm betrug.

Aufnahmen gemacht, diesmal aber mit einem anderen, reineren Präparat, das mir von dem Direktor des hiesigen Chemischen Instituts, Herrn Prof. L. Smith, gütigst zur Verfügung gestellt wurde. Bei diesen Aufnahmen, die in Tabelle 3 mit 26C und 27C bezeichnet sind, kam die schwächere Kante K'' nicht zum Vorschein. Das Vorkommen dieser Kante muß darum wahrscheinlich einem niederen Oxyd des Vanadiums zugeschrieben werden.

Was die Aufnahme der beiden 5-wertigen V-Verbindungen betrifft, so kommt auch hier die oben erwähnte weiße Linie vor. Die weichere Kante dieser Linie ist auch in Tabelle 3 mit K' bezeichnet und auch hier stimmt der Wellenlängenwert dieser Kante innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wellenlängenwert der Absorptionskante K des reinen Elements überein.

D. Die K-Absorptionsspektra der Elemente Chrom, Mangan und Eisen. In den Tabellen 4, 5 und 6 sind die Resultate der Untersuchung über die K-Absorption der Elemente Chrom, Mangan und Eisen zusammengestellt. Wie man aus den Wellenlängen der verschiedenen Absorptionskanten ersieht, ist auch bei diesen Elementen der oben erwähnte, bei den Elementen Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti und V nachgewiesene Verschiebungseffekt vorhanden.

Bei Chrom ist die Verschiebung für die 6-wertigen Verbindungen am größten und beträgt im Mittel 6,6 X.-E. Für die 3-wertigen Verbindungen $Cr(OH)_3$ und $Cr_2(SO_4)_3$ beträgt die Verschiebung im Mittel 4,3 X.-E., für die Verbindung Cr_2S_3 dagegen nur 2,4 X.-E. Diese Differenz muß wahrscheinlich dadurch erklärt werden, daß im letzteren Fall das absorbierende Atom an Schwefelatome, im ersteren Fall an Sauerstoffatome gebunden ist. Die oben erwähnte weiße Absorptionslinie ist auch bei Chrom bei den 6-wertigen Verbindungen nachgewiesen; die weichere Kante der Linie ist wie früher mit K' bezeichnet. Auch hier zeigt die Wellenlänge dieser Kante eine gute Übereinstimmung mit der Wellenlänge der Absorptionskante des freien Elements.

Für die Manganverbindungen findet man bei den Verbindungen, in denen das Mn-Atom an Sauerstoffatome gebunden ist, eine Verschiebung, die für die 2-wertigen Verbindungen im Mittel 2,7 X.-E. beträgt, für die 4-wertige Verbindung MnO_2 4,4 X.-E. und für die 7-wertige $KMnO_4$ 5,8 X.-E., also, wie früher auch gefunden ist[1]), eine Verschiebung, die mit steigender Valenz des absorbierenden Atoms wächst. Auch bei

[1]) l. c.

Tabelle 4.

a = Abstand: Absorptionskante—Referenzlinie ($Cr\,K\alpha_1$).

Platte Nr.	Präparat	Valenz		a mm	$\Delta\varphi$	λ X.-E.	ν/R	ΔV Volt
62 B	Cr		K	9,62	2° 12,9′	2066,3	440,99	—
63 B	Cr_2S_3	III	„	9,73	2 14,4	2063,9	441,52	6,9
64 B	$Cr(OH)_3$	„	„	9,82	2 15,6	2061,9	441,95	12,7
65 B	$Cr_2(SO_4)_3$	„	„	9,80	2 15,4	2062,2	441,88	11,9
66 B	K_2CrO_4	VI	„	9,90	2 16,7	2060,0	442,34	18,2
	„		**K'**	**9,64**	**2 13,1**	**2066,0**	**441,06**	—
68 B	$Bi_2(CrO_4)_3$	„	K	9,91	2 16,9	2059,7	442,41	19,1
	„		**K'**	**9,65**	**2 13,3**	**2065,7**	**441,13**	—
67 B	$K_2Cr_2O_7$	„	K	9,92	2 17,0	2059,5	442,44	19,7
	„		**K'**	**9,64**	**2 13,1**	**2066,0**	**441,06**	—

Tabelle 5.

a = Abstand: Absorptionskante—Referenzlinie ($Mn\,K\alpha_1$).

Platte Nr.	Präparat	Valenz		a mm	$\Delta\varphi$	λ X.-E.	ν/R	ΔV Volt
52	Mn		K	8,93	2° 3,3′	1892,1	481,59	—
53	$MnSO_4$	II	„	9,05	2 5,0	1889,3	482,31	9,7
54	$MnCl_2$	„	„	9,05	2 5,0	1889,3	482,31	9,7
55	$MnCO_3$	„	„	9,04	2 4,9	1889,4	482,28	9,3
56	MnC_2O_4	„	„	9,04	2 4,9	1889,4	482,28	9,3
57	$Mn_3(PO_4)_2$	„	„	9,06	2 5,1	1889,1	482,32	10,3
61	MnO_2	IV	„	9,12	2 6,0	1887,7	482,73	15,2
60	$KMnO_4$	VII	„	9,18	2 6,8	1886,3	483,09	20,0
	„		**K'**	**8,92**	**2 3,2**	**1892,3**	**481,54**	—

Tabelle 6.

a = Abstand: Absorptionskante—Referenzlinie ($Co\,K\alpha_1$).

Bei den mit „B“ bezeichneten Platten ist als Referenzlinie $Fe\,K\alpha_1$ benutzt.

Platte Nr.	Präparat	Valenz	a mm	$\Delta\varphi$	λ X.-E.	Mittelwert	ν/R	ΔV Volt
32	Fe		1,92	0° 26,5′	1740,7			
33	Fe		1,93	0 26,7	1740,3	1740,5	523.54	—
30 B	Fe		8,27	1 54,2	1740,5			
23 B	FeS	II.	8,33	1 55,1	1738,9		524,01	6,5
35	$FeSO_4$	„	2,02	0 27,9	1738,3		524,21	9,0
26 B	$FeCl_3$	III.	8,40	1 56,0	1737,4	1737,2	524,54	13,4
41	$FeCl_3$	„	2,08	0 28,7	1736,9			
28 B	Fe_2O_3	„	8,40	1 56,0	1737,4	1737,3	524,51	13,0
34	Fe_2O_3	„	2,07	0 28,6	1737,1			
44	$Fe(OH)_3$	„	2,07	0 28,6	1737,1		524,56	13,9
45	$H_4NFe(SO_4)_2$	„	2,06	0 28,5	1737,3		524,51	13,0
36	$Fe_2(SO_4)_3$	„	2,07	0 28,6	1737,1		524,56	13,9
38	$FePO_4$	„	2,07	0 28,6	1737,1		524,56	13,9

$KMnO_4$ ist die weiße Linie gefunden, die Wellenlänge der K'-Kante der Linie beträgt 1892,3 X.-E., die Wellenlänge der Absorptionskante des freien Mangans 1892,1 X.-E. Bei den Eisenverbindungen konnte diese Linie nicht nachgewiesen werden.

Aus den mitgeteilten Resultaten der Untersuchungen dieser Absorptionslinie geht unzweifelhaft hervor, daß die oben (S. 213) gegebene Erklärung die richtige ist. In einer Notiz, „Fine Structur of X-Ray Absorption Edges", in Nature, Okt. 1924, hat Katherine Chamberlain gezeigt, daß auch die von Coster bei der L_3-Kante der Elemente Sn und Sb gefundene Absorptionslinie so gedeutet werden muß, wie oben bei der K-Kante. Durch Versuche im hiesigen Institut ist auch gezeigt, daß eine von den von Coster benutzten Substanzen, HJO_4, bei Röntgenbestrahlung braun gefärbt wird, eine Färbung, die intensiver wird, je kräftiger die Strahlung ist. Durch Messungen wurde auch konstatiert, daß die weichere Kante der hier erhaltenen weißen Linie mit der L_3-Kante des Jods zusammenfiel.

Tabelle 7.

Element		λ X.-E.	ν/R	
12 Mg		9511,2	95,81	F [1]
13 Al		7947,0	114,67	F
14 Si		6731,0	135,38	L
15 P	weiß	5774,9	157,80	L
	rot	5767,4	158,00	
	schwarz	5769,8	157,94	
16 S		5008,8	181,93	L
17 Cl	K_1	4393,8	207,40	L
	K_2	4381,6	207,98	
18 A		3865,7	235,73	F
19 K		3431,0	265,59	L
20 Ca		3064,3	297,38	L
21 Sc		—	—	—
22 Ti		2491,2	365,78	L
23 V		2263,0	402,67	L
24 Cr		2066,3	440,99	L
25 Mn		1892,1	481,59	L
26 Fe		1740,5	523,54	L

In Tabelle 7 wird eine Zusammenstellung der Wellenlänge der K-Absorptionskante der Elemente Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn und Fe gegeben, die unter Benutzung des freien Elements als absorbierender Substanz aufgenommen sind. Für die K-Absorptionskante aller dieser

[1] F von Fricke, L vom Verfasser gemessen.

Elemente ist nachgewiesen, daß die Lage der Kante von der chemischen Bindung des absorbierenden Atoms abhängig ist. Betreffs der Art dieser Abhängigkeit geht aus den bisher gemachten experimentellen Untersuchungen hervor, daß die Absorptionskante des freien Elements die längste Wellenlänge hat[1]). Ist das absorbierende Atom an andere Atome gebunden, so verschiebt sich die Absorptionskante gegen kürzere Wellenlängen. Wird die Anzahl der von dem absorbierenden Atom direkt gebundenen gleichen Atome vermehrt, so wächst die Verschiebung mit dieser Anzahl oder mit der Valenz des absorbierenden Atoms.

Zusammenfassung.

1. Die vom Verfasser früher bei den Elementen P, S, Cl, K und Ca gefundene Abhängigkeit der *K*-Röntgenabsorptionsspektra von der chemischen Bindung des absorbierenden Atoms ist auch für die Elemente Si, Ti, V, Cr, Mn und Fe nachgewiesen.

2. Die von Coster bei den *K*-Absorptionskanten der Elemente Ti, V, Cr und Mn aus den höheren Sauerstoffverbindungen gefundene anomale Absorptionslinie ist untersucht. Diese Linie wird dem freien Element zugeschrieben; das Auftreten des freien Elements wird durch Reduktion der höheren Sauerstoffverbindungen während der Röntgenbestrahlung erklärt.

3. Für die Elemente Mg-Fe mit Ausnahme von Sc wird eine Zusammenstellung der Wellenlängen für die *K*-Absorptionskante gegeben, die unter Benutzung der freien Elemente als absorbierender Substanzen aufgenommen sind.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Fil. Mag. Torborg Welin meinen herzlichen Dank für wertvolle Hilfe bei den Aufnahmen zu sagen.

Lund, Fysiska Institutionen, November 1924.

[1]) Eine Ausnahme bildet der freie Schwefel, für den nachgewiesen ist, daß die *K*-Kante von Schwefel in einigen Sulfiden eine längere Wellenlänge hat als die Kante des freien Schwefels. Hier muß doch bemerkt werden, daß man es bei Schwefel mit einem komplizierten Molekülgebäude, S_8, zu tun hat, was unzweifelhaft nicht ohne Einfluß auf die Lage der Absorptionskante ist.

Zur Gittertheorie deformierbarer Ionen.

Von **Gustav Heckmann** in Göttingen.

(Eingegangen am 18. Dezember 1924.)

Es wird versucht, die Deformierbarkeit der Ionen zur Erklärung der feineren Erscheinungen der Gitterphysik heranzuziehen. Ergebnis: Die Ionendeformierbarkeit ist wesentlich zur Deutung dieser Erscheinungen. Die bisherigen groben Ansätze können ihr jedoch nicht in angemessener Weise Rechnung tragen. Vielmehr müssen die gegenseitigen Beeinflussungen der Elektronenkonfigurationen der Ionen rationell berücksichtigt werden. Die ausführlichen Überlegungen und Rechnungen erscheinen in der Zeitschrift für Kristallographie.

M. Born hat mehrfach die Vermutung geäußert, daß gewisse Unstimmigkeiten in der Gittertheorie durch Deformationen der Ionen verursacht seien, z. B. das Versagen der bekannten Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und ultraroter Eigenfrequenz bei den Silber- und Thalliumsalzen, die ungenügende Wiedergabe der piezoelektrischen Konstanten sowie des Unterschiedes $c_{12} - c_{44}$ der Elastizitätskonstanten bei Zinkblende. Nachdem mehrere Arbeiten quantitative Angaben über die Deformierbarkeit der Ionen beigebracht hatten, konnte die Aufgabe, die Ionendeformierbarkeit in die Gittertheorie einzuführen, in Angriff genommen werden.

Wir beschränken uns auf reguläre zweiatomige D-Gitter (Typen: NaCl, CsCl, ZnS). Bei diesen wird der Ansatz für die Energie des elastisch verzerrten Gitters in einem elektrischen Felde besonders einfach, da die elektrostatischen Kräfte, welche alle Partikel auf eine in summa ausüben, exakt durch die Lorentzsche Kraft bestimmt werden, also nur von der gesamten dielektrischen Polarisation abhängen. Die unabhängigen Veränderlichen, welche den Zustand des Gitters bestimmen, sind die Komponenten $x_x \ldots$, $y_z \ldots$ einer elastischen Verzerrung und ein äußeres elektrisches Feld $\mathfrak{E}$. Die Folge dieser Einwirkungen ist einmal eine relative Verrückung $u_1 - u_2$ des Anionengitters gegen das Kationengitter, sodann die Induzierung von Dipolmomenten p_k in den Ionen. Es ist zunächst die Energie des Gitters als Funktion von x_x, y_z, $\mathfrak{E}$, $u_1 - u_2$ und p_k aufzustellen. Sie hat einen rein elastischen, nur von x_x, y_z abhängigen Anteil. Hierzu kommt die Energie der inneren Verrückung $u_1 - u_2$ und diejenige der Wechselwirkung zwischen innerer Verrückung und homogener elastischer Deformation x_x, y_z. Soweit diese Wirkungen elektrostatisch sind (nur von den Ionenladungen ausgehen), tritt in ihnen,

der Lorentzschen Kraft gemäß, die innere Verrückung nur als Beitrag zur gesamten dielektrischen Polarisation pro Volumeneinheit

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{\Delta}\{z\,e\,(\mathfrak{u}_1 - \mathfrak{u}_2) + (\mathfrak{p}_1 + \mathfrak{p}_2)\}$$

auf. Auch die Dipolmomente erscheinen nur in dieser Kombination. Die Energie hat einen Anteil, der nur von der dielektrischen Polarisation herrührt, sodann einen Anteil der Wechselwirkung zwischen dielektrischer Polarisation und elastischer Deformation, schließlich einen Anteil, der die Arbeit ausdrückt, die das äußere elektrische Feld bei der Erzeugung der Polarisation $\mathfrak{P}$ geleistet hat. Zu dieser elektrischen Energie kommt noch die Energie der quasielastischen Bindung der Dipole; diese enthält die Deformierbarkeit der Ionen.

Dabei ist zweierlei nicht berücksichtigt. Erstens ist die starke Inhomogenität des Feldes im Gitter nicht beachtet, sondern ist das in einem Ion induzierte Dipolmoment proportional gesetzt der Feldstärke, ein Ansatz, der nur für homogene Felder berechtigt ist. Zweitens ist nicht in Rechnung gezogen, daß nicht nur die überschüssigen Ionenladungen, sondern auch die äußeren Elektronenkonfigurationen der Nachbarpartikel verzerrende Kräfte auf die Elektronenhülle eines Ions ausüben. In Ermanglung eines rationellen Ansatzes versehen wir alle diejenigen Glieder der Energieentwicklung, in denen die induzierten Dipolmomente auftreten, mit noch verfügbaren Faktoren. Es zeigt sich, daß es wesentlich nur auf den Faktor β des Gliedes $(\mathfrak{u}_1 - \mathfrak{u}_2, \mathfrak{p}_k)$ ankommt. Er besagt, daß infolge der eben erwähnten nicht in Rechnung gezogenen Einflüsse die deformierende Wirkung eines angenäherten Nachbarions nur einen Bruchteil β beträgt von derjenigen, die man erwarten sollte, wenn man beide Ionen als sehr wenig ausgedehnte Ladungen behandelt.

Der erste Schritt der Rechnung besteht darin, $\mathfrak{u}_1 - \mathfrak{u}_2$ und die $\mathfrak{p}_k$ durch die unabhängigen Veränderlichen x_x, y_z und $\mathfrak{E}$ auszudrücken. Diese Koppelung wird durch die Bewegungsgleichungen des Gitters ausgedrückt. Dann liefert die Berechnung der elastischen Spannungen die elastischen Erscheinungen und die Berechnung der dielektrischen Polarisation ergibt die Erscheinungen der dielektrischen und piezoelektrischen Erregung sowie die Dispersionsformel im ultraroten Gebiet.

Die Elastizitätskonstanten c_{11} und c_{12} (bzw. die Kompressibilität $\varkappa$) werden durch die neue Theorie nicht modifiziert; sie beziehen sich ja auf Deformationen des Gitters, bei denen die Ionen nicht einseitig beansprucht werden. Die übrigen physikalischen Konstanten: Reststrahlwellenlänge λ_R, Dielektrizitätskonstante ε, piezoelektrische Konstante e_{14}

und Diektrizitätskonstante c_{44} werden in mehr oder weniger komplizierter Weise modifiziert, wobei jede einzelne, an den Formeln erscheinende Änderung der alten Theorie gegenüber in anschaulicher Weise physikalisch gedeutet werden kann. Wir heben hier folgende Änderungen hervor. 1. Die Bindung der Ionen an ihre Gleichgewichtslage wird durch die Deformierbarkeit gelockert. Insbesondere äußert sich das in einer Verschiebung des Reflexionsmaximums (Reststrahl) nach längeren Wellen. 2. Die dielektrische Erregung wird gesteigert. Die vom äußeren Felde bewirkte relative Verrückung der einfachen Gitter steigert nämlich die Induzierung der Dipolmomente, die vom äußeren Felde induzierten Dipolmomente steigern die relative Verrückung der Gitter. 3. Zu der piezoelektrischen Konstanten e_{14} und der Elastizitätskonstanten c_{44} treten neue Anteile hinzu. Sie kommen ohne eine relative Verrückung der beiden einfachen Gitter zustande und beruhen auf dem die Ionen deformierenden Felde, welches durch eine gleichmäßige Scherung y_z beider Gitter erzeugt wird. — Der Faktor β geht in alle diese physikalischen Konstanten ein.

Die beiden Beziehungen der alten Gittertheorie 1. zwischen Reststrahl und Dielektrizitätskonstante, 2. zwischen e_{14}, $c_{12} - c_{44}$ und ε werden modifiziert und enthalten jetzt den Faktor β. Soweit die erforderlichen Messungen vorliegen, läßt sich β aus der Beziehung zwischen Reststrahl und Dielektrizitätskonstante berechnen. Die Ergebnisse zeigen, daß das durch die Ladungen angenäherter Ionen in einem Ion induzierte Dipolmoment zu einem erheblichen Teil kompensiert wird. Dafür wird man die Elektronenhüllen der angenäherten, deformierenden Ionen verantwortlich zu machen haben. Bei den Alkalihalogeniden (edelgasähnliche Ionen) tritt teilweise sogar Überkompensation ein. Bei den Thalliumsalzen ist der Kompensationseffekt viel geringer, was durch die geringere Zahl der äußeren Elektronen bei Tl erklärt werden kann. Die bei den Ag- und Tl-Salzen versagende Beziehung der alten Theorie wird im richtigen Sinne modifiziert, und es ist wahrscheinlich, daß die Deformierbarkeit der Ionen der Hauptgrund für das Versagen der alten Beziehung ist.

Die aus der Reststrahlbeziehung berechneten β-Werte sind jedoch mit Vorsicht aufzunehmen; denn zu ihrer Berechnung braucht man die von Försterling angegebene Umrechnung von der Eigenfrequenz auf die Stelle des Reflexionsmaximums. Diese aber ist mit einigen Unsicherheiten behaftet.

Der einzige Gittertyp, bei dem nicht durch Zentralsymmetrie die volle Zahl der physikalischen Konstanten eines D-Gitters herabgesetzt ist, ist der Zinkblendetyp. Bisher sind die Kristalle ZnS, CuCl, CuBr,

CuJ als diesem angehörig festgestellt [die von einigen Autoren behauptete Zinkblendestruktur von Carborund CSi wird von anderen bestritten][1]). Bei den Kupfersalzen scheint es vorläufig nicht möglich zu sein, zur Messung der physikalischen Konstanten hinreichend große Kristalle herzustellen. Dagegen sind für Zinkblende alle Konstanten gemessen, ihre Durchrechnung ist daher von besonderem Interesse.

Bisherige Gitterrechnungen führten zu dem Ergebnis, daß die Zusatzkräfte, welche zu den Coulombschen Kräften zwischen den Ionenladungen hinzutreten, bei einem Paar gleichartiger Ionen wegen der dort herrschenden Phasenbeziehungen von ganz anderer Art sind als bei einem Paar ungleichartiger Ionen. Deutet man die Zusatzkraft zwischen identischen Partikeln als elektrostatische Kraft zwischen parallel orientierten Dipolen, so sollte man den Exponenten 3 für sie erwarten. Jedenfalls erscheint es unberechtigt, a priori ihren Exponenten m dem Abstoßungsexponenten n eines Paares verschiedenartiger Ionen gleichzusetzen. Wir rechnen demgemäß mit zwei verschiedenen Zusatzkräften, welche außer durch ihre Exponenten n, m durch ihre Koeffizienten N, M charakterisiert werden. M kann durch die Gleichgewichtsbedingung eliminiert werden, so daß die darzustellenden physikalischen Konstanten noch folgende verfügbaren Parameter enthalten: λ, ε, e_{14} und $c_{12} - c_{44}$ enthalten β, n, N; $\varkappa$ und c_{11} enthalten N, n, m. Im ganzen sind zwei Beobachtungen mehr zu decken als Parameter verfügbar sind. Wir versuchen zunächst, β, n und N aus den Messungen für λ, ε, e_{14} und $c_{12} - c_{44}$ festzulegen, sodann m aus den Messungen für $\varkappa$ und c_{11}.

Dabei ergibt sich folgendes. β ist einigermaßen sicher festzulegen, je nach dem Wege der Rechnung ergeben sich Werte zwischen $-0{,}01$ und $+0{,}15$. Wie bei den Alkalihalogeniden, zeigt sich also auch hier eine starke Kompensation des durch die benachbarten Ladungen in einem Ion induzierten Dipolmomentes. Träte keine Kompensation ein, so müßte $\beta = 1$ sein. Trotz des kleinen β ist die Ionendeformierbarkeit wesentlich zur Erklärung der Piezoelektrizität. e_{14} erweist sich nämlich als außerordentlich empfindlich und ändert sich schon um ein mehrfaches seines Wertes, wenn β in dem angegebenen kleinen Intervall schwankt. Auch gegenüber den anderen Parametern n, N ist e_{14} am empfindlichsten, demnächst $c_{12} - c_{44}$, dann ε, am unempfindlichsten ist λ. Sehr unsicher sind die Ergebnisse über die Abstoßungskraft n, N zwischen Zn und S. Nur das Produkt nN scheint bis auf 10 Proz. sicher zu sein. Für den

[1]) Vgl. die Zusammenstellung der gemessenen Kristallstrukturen in dem Buche P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin, Springer, 1923.

Exponenten n selbst ergeben sich je nach dem Wege der Rechnung Werte von 9 bis über 20. Sicher erscheint nur, daß der Abstoßungsexponent wesentlich höher ist als der unter der Annahme $n = m$ aus der Kompressibilität berechnete Wert 5. e_{14} und $e_{12} - e_{44}$ sind äußerst empfindlich gegen kleine Änderungen des Exponenten n, beispielsweise ändert sich e_{14} unter Umständen um mehrere Hundert Prozent, wenn man den Exponenten um eine Einheit ändert. Die Abstoßungskräfte scheinen eine hervorragend wichtige Rolle bei allen feineren Erscheinungen der Gitterphysik (Piezoelektrizität, $e_{12} - e_{44}$) zu spielen, insbesondere bei allen denjenigen Erscheinungen, bei denen die Ionendeformierbarkeit wesentlich beteiligt ist. Der oben besprochene Kompensationseffekt deutet auf eine wesentliche Rolle der Abstoßungskräfte beim Vorgang der Ionendeformation hin. Der Ansatz einer Zentralkraft ist zu grob, um die feineren Vorgänge zu erfassen. Wir glauben, daß man ohne quantentheoretische Ergänzungen hier nicht weiterkommen wird.

Bei der Zusatzkraft m zwischen gleichartigen Ionen mit Phasenbeziehungen ist offenbar der Zentralkraftansatz den wirklichen Verhältnissen noch weniger angemessen. Würde man Dipolwirkung ($m = 3$) annehmen, so käme man schon mit dem Ansatz der Zentralkraft nicht durch (räumliche Gittersummen konvergieren im allgemeinen nur für höhere Exponenten als 3); man müßte ausdrücken, daß es sich wirklich um Dipolwirkungen handelt, wodurch eine Richtungsabhängigkeit der Kräfte sich ergäbe (es ist dies eine ähnliche Bedingung für die Ausführbarkeit der Summationen wie die Bedingung $\sum e_k = 0$ der elektrischen Neutralität für die elektrostatischen Kräfte mit dem Exponenten 1). Die vorliegende Rechnung führt (wenn man formal den Ansatz der Zentralkraft zugrunde legt) auf einen negativen Wert für den Exponenten m; sowohl $\varkappa$ als c_{11} führt auf ein negatives m, und zwar unabhängig von aller Unsicherheit, mit der die zuvor geschehene Festlegung der Abstoßungskraft n, N behaftet ist. Wir können daraus nur sehen, daß der Ansatz der Zentralkraft nicht ausreicht. Sehen wir davon ab, so ergibt sich jedenfalls, wie von vornherein zu erwarten, für m ein viel geringerer Wert als 5, den man aus der Kompressibilität unter der Annahme $n = m$ berechnet.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Born für die Anregung zu dieser Arbeit und für manchen Rat außer ihm den Herren W. Heisenberg und H. Kornfeld. Bei den numerischen Rechnungen leistete die von Herrn v. Weinberg dem Institut für theoretische Physik geschenkte elektrische Rechenmaschine Mercedes-Euklid wertvolle Dienste.

Einige Bemerkungen zu der Arbeit von Eucken „Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase".

Von **Franz Simon** in Berlin.

(Eingegangen am 1. Dezember 1924.)

1. Bei der Extrapolation der spezifischen Wärmen der kondensierten Gase zum absoluten Nullpunkt muß mit einer bedeutend weiteren Fehlergrenze gerechnet werden, als Eucken es getan hat, so daß die von ihm gefundenen Abweichungen vom Nernstschen Theorem durchaus nicht sicher erscheinen. 2. Abgesehen davon können Euckens Resultate auch anders, als durch eine von Null verschiedene Nullpunktsentropie gedeutet werden. 3. Die von Eucken errechnete Abweichung der chemischen Konstanten des Wasserstoffs vom theoretischen Wert besteht nicht zu Recht.

Vor kurzem sind einige Arbeiten von Eucken und seinen Mitarbeitern erschienen, die sich mit der Prüfung des Nernstschen Theorems befassen. Diese Prüfung wird auf folgende Weise durchgeführt: Die chemischen Konstanten einer Reihe mehratomiger Gase werden unter Benutzung großenteils neuer, sehr wertvoller Messungen [1]) der spezifischen Wärmen des Kondensats aus dem Verdampfungsgleichgewicht ermittelt [2]). Ferner werden die Integrationskonstanten einer Anzahl Gleichgewichte, an denen diese Gase teilnehmen, neu errechnet [3]). Nach dem Nernstschen Theorem muß dann die Integrationskonstante gleich der Summe der chemischen Konstanten der beteiligten Gase sein.

Die erwähnten Arbeiten geben für diese Folgerung aus dem Theorem in großen Zügen eine schöne Bestätigung, jedoch findet Eucken bei ungefähr der Hälfte der betrachteten 22 Gleichgewichte Abweichungen, die im allgemeinen klein sind, von denen er aber glaubt, daß sie außerhalb der mittleren Fehler liegen. Bei Berücksichtigung der maximalen Fehler verschwindet der größte Teil der Differenzen, aber selbst die mittleren Fehler scheinen mir teilweise bedeutend zu klein gegriffen, was hier für den Fall der spezifischen Wärmen diskutiert werden soll.

1. Die zur Berechnung der chemischen Konstanten notwendige Extrapolation der spezifischen Wärmen des Kondensats bis zum absoluten Nullpunkt kann dann mit großer Sicherheit vorgenommen werden, wenn durch die Messung das Gebiet des T^3-Gesetzes erreicht ist. Bei den kondensierten Gasen ist man bisher in keinem Falle so weit gekommen,

[1]) A. Eucken und E. Karwat, ZS. f. phys. Chem. **112**, 467, 1924.
[2]) A. Eucken, E. Karwat und F. Fried, ZS. f. Phys. **29**, 1, 1924.
[3]) A. Eucken und F. Fried, ZS. f. Phys. **29**, 36, 1924.

was in der Natur der Sache liegt, da wegen der geringen zwischen den Molekülen der tief siedenden Substanzen wirkenden Kräfte die spezifischen Wärmen erst sehr spät abfallen. Weiterhin kann man mit recht großer Sicherheit extrapolieren, wenn die Substanz einatomig ist und regulär kristallisiert. In diesem Falle gibt eine Debyefunktion den Verlauf der spezifischen Wärmen wohl mit fast derselben Genauigkeit wieder, die die Messung selbst besitzt. Die kondensierten Gase bzw. ihre bei tiefsten Temperaturen stabilen Modifikationen haben aber in den meisten Fällen keine reguläre Kristallstruktur, und in diesem Falle genügt eine Debyefunktion nicht mehr, vielmehr benötigt man, wie Theorie und Experiment zeigen, schon für eine nur annähernde Wiedergabe mehrere Debye- bzw. Einsteinfunktionen. Die Parameter dieser Funktionen sind nun, besonders da man über ihre Anzahl von vornherein nichts weiß, eindeutig gar nicht festlegbar, wenn die spezifischen Wärmen nicht bis zu sehr kleinen Absolutwerten herab gemessen sind, die Extrapolation wird also ganz unsicher. Als Beispiel möchte ich das hexagonal kristallisierende Quecksilber anführen, dessen spezifische Wärme ungefähr bei der gleichen Temperatur abfällt wie die der kondensierten Gase. Die Messungen bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ließen sich durch eine Debyefunktion mit einer Genauigkeit von wenigen Prozenten wiedergeben. Nach den Untersuchungen von Kam. Onnes im Heliumgebiet und vom Verfasser zwischen 9 und 14° zeigte sich jedoch, daß bei 15° die Abweichungen von der angenommenen Debyefunktion 30 Proz., bei 10° über 100 Proz. und bei Heliumtemperaturen über 200 Proz. sind. Die freie Energie berechnet sich jetzt so, als ob die spezifische Wärme unterhalb 20° abs. im Mittel um 106 Proz. größer ist, als man bei der früheren Extrapolation annahm.

Noch komplizierter liegen die Verhältnisse bei den mehratomigen Substanzen. Hier treten außer den Molekülschwingungen im Gitter noch Torsionsschwingungen der Moleküle [1]) und Schwingungen der Atome gegeneinander im Molekülverband auf. Die letzteren werden wohl wegen der festen Bindung der Atome im Molekül bei Wasserstofftemperaturen schon abgestorben sein, die Torsionsschwingungszahl kann aber besonders bei schwereren Molekülen möglicherweise recht kleine Werte annehmen.

Nach diesen Ausführungen ist wohl ohne weiteres klar, daß die von Eucken angesetzte Fehlergrenze von 10 Proz. für das extrapolierte Gebiet bei nicht regulär kristallisierenden mehratomigen Substanzen, deren Mol-

[1]) Siehe Eucken und Karwat, l. c. S. 479 und 480.

wärmen bei der tiefsten Meßtemperatur (flüssiger Wasserstoff) noch durchschnittlich 2 bis 3 cal/grad betragen, geradezu größenordnungsmäßig zu klein ist. Eine Fehlergrenze der spezifischen Wärmen und damit der chemischen Konstanten läßt sich in diesen Fällen vorläufig überhaupt nicht angeben; eine weiche Schwingung (entweder der Moleküle im nicht regulären Gitter oder eine Torsionsschwingung) kann die Entropie des Kondensats auf fast jeden beliebigen Betrag bringen. Man muß also noch Messungen bei tieferen Temperaturen abwarten, bevor man irgend etwas Sicheres aussagen kann.

2. Wir wollen jetzt für den Augenblick einmal annehmen, daß die obigen Bedenken nicht zutreffen, und müssen dann, da die Ursache der Differenzen ja nur im Kondensat stecken kann, mit Eucken mit einer nicht verschwindenden Entropie[1]) am absoluten Nullpunkt rechnen. Diese Frage ist theoretisch schon von verschiedenen Autoren, insbesondere in letzter Zeit von Schottky[2]) behandelt worden. Man kommt zu dem Resultat, daß die Entropie am absoluten Nullpunkt den Wert $R \ln n$ annimmt, wenn n das Quantengewicht des untersten Quantenzustandes bedeutet. Euckens Nullpunktsentropie 4,57 . 0,30 würde also einem Quantengewicht 2 entsprechen.

Viel wahrscheinlicher aber, als daß im festen Körper am absoluten Nullpunkt z. B. zwei Anordnungen absolut gleicher Energie möglich sind, was auf das Quantengewicht 2 herauskommen würde, ist es, daß zwei Zustände existieren, deren Energie sich nur um einen kleinen Betrag unterscheidet. Der noch bei Heliumtemperaturen normale Temperaturverlauf des Magnetisierungskoeffizienten einiger paramagnetischer Substanzen beweist die Möglichkeit solcher Zustände. Dies würde heißen, daß am absoluten Nullpunkt die Entropie dem Nernstschen Theorem entsprechend Null ist, daß aber schon bei sehr tiefen Temperaturen die Verteilung der Atome auf die beiden Energiezustände einsetzt, was sich in einer Anomalie der spezifischen Wärmen bemerkbar machen würde, die dem erst bei höheren Temperaturen Beobachtenden eine Nullpunktsentropie $R \ln 2$ vortäuscht, wenn er die spezifischen Wärmen normal extrapoliert. (Siehe die ausführliche Diskussion bei Schottky, Phys. ZS. **23**, S. 3 bis 5.)

---

[1]) Bei thermodynamischen Betrachtungen haben immer nur Entropiedifferenzen Realität, nicht absolute Entropiewerte, die obige Ausdrucksweise wird nur zur Abkürzung verwendet.

[2]) W. Schottky, Phys. ZS. **22**, 1, 1921; **23**, 9, 448, 1922. Siehe dort auch die frühere Literatur (Einstein, Stern, Herzfeld).

Man kann also dann nicht behaupten, das Nernstsche Theorem gilt nicht, sondern die Diskrepanzen können hier wieder an der Unkenntnis der spezifischen Wärmen liegen, deren Untersuchung bei Heliumtemperaturen eine der dringlichsten Aufgaben ist. Die praktische Anwendung des Theorems wäre allerdings in solchen Fällen sehr erschwert oder, falls die „Umwandlungstemperatur" noch unterhalb Heliumtemperaturen liegt, vorläufig unmöglich, bzw. in den für Zimmertemperatur errechneten freien Energien würden Unsicherheiten der Größenordnung 400 cal (entsprechend einer Entropieänderung von $R \ln 2$) auftreten. Man müßte dann nach anderen physikalischen Eigenschaften suchen, die die Existenz sehr benachbarter Energiezustände bei extrem tiefen Temperaturen vorauszusagen gestatten würden. Nach den Ausführungen des ersten Abschnitts wäre dies jetzt aber zum mindesten noch verfrüht.

3. Zum Schluß noch einige Worte zur chemischen Konstanten des Wasserstoffs. Eucken wiederholt meine Berechnung[1]) und glaubt annehmen zu müssen, daß die von mir und Lange[2]) gemessenen Verdampfungswärmen etwas zu klein ausgefallen sind. Der Unterschied des von Eucken errechneten Wertes $C = -1{,}09 + 0{,}02$ gegen meinen ($C = -1{,}11 + 0{,}03$) ist zwar nur unwesentlich und daher ohne Einfluß auf die das Nernstsche Theorem betreffenden Folgerungen. Da Eucken jedoch zu dem Schluß kommt, daß nun auch beim Wasserstoff die Konstante um mehr als den wahrscheinlichen Fehler vom theoretischen Wert ($-1{,}13$) abweicht[3]), so ist die Frage von gewisser Bedeutung.

Eucken benutzt genau die gleiche Methode für die Korrektion der Abweichungen vom idealen Gaszustand an der vereinfachten Clausius-Clapeyronschen Gleichung, die ich in der betreffenden Arbeit angewandt habe. Da zur Anbringung dieser Korrektion mit Hilfe einer Zustandsgleichung die Kenntnis der Dampfdrucke schon notwendig ist, so habe ich dafür eine vereinfachte Dampfdruckformel der Form $p = \text{const}\ T^{\varkappa}$ eingeführt. Beim Wasserstoff sind nun die Abweichungen vom idealen Gaszustand schon recht beträchtlich, für das gesättigte Gas am Siedepunkt z. B. 11 Proz. Ich habe deshalb meine Rechnung auf den Tripelpunkt bezogen, wo die Abweichung nur ungefähr 2 Proz. beträgt, und die Verdampfungswärme bei dieser Temperatur unseren direkten kalorimetrischen Messungen entnommen. Eucken rechnet die Korrektionen mit der behelfsmäßigen Dampfdruckformel bis zum Siedepunkt und be-

[1]) F. Simon, ZS. f. Phys. **15**, 307, 1923.
[2]) F. Simon und F. Lange, ebenda S. 312.
[3]) Siehe dazu F. Simon, ZS. f. phys. Chem. **110**, 572, 1924.

rechnet aus der Dampfdruckkurve Verdampfungswärmen, die etwa 2 bis 3 cal größer als unsere Werte sind. Zur Stützung seiner Werte zieht er Keesoms stark streuende Messungen — siehe dazu unsere Diskussion l. c., S. 317 u. 320 — heran und die Tatsache, daß die mit Hilfe der exakten Clausius-Clapeyronschen Gleichung berechnete Verdampfungswärme, die er bei 20° zu 219,9 cal angibt, mit seinem Wert übereinstimmt. Diese letzte Angabe kann jedoch nur auf einem Rechenfehler beruhen. Bei $T = 20{,}48°$, wo die Isotherme des Wasserstoffs und die Neigung der Dampfdruckkurve am genauesten gemessen ist, errechnet man bei Verwendung der Dampfdruckformel aus den Leiden. Comm. 156 b, die zwischen Schmelz- und Siedepunkt gilt und die sowohl Eucken wie ich benutzt haben, $\lambda = 216{,}2$ cal [1]), bei Verwendung der neuerdings in den Comm. 162a angegebenen Formel, die aus der zwischen Siede- und kritischem Punkt gültigen Dampfdruckformel, Comm. 152a, abgeleitet wurde [2]), $\lambda = 215{,}9$ cal. Wir finden in vorzüglicher Übereinstimmung hiermit $\lambda = 216{,}0$ cal. Es besteht also gar kein Anlaß, von dem Wert $C = -1{,}11$ abzugehen [3]), dessen Fehlergrenzen ($\pm 0{,}03$) den theoretischen Wert $-1{,}13$ umfassen [4]) [5]).

Berlin, Phys.-Chem. Institut der Universität, November 1924.

---

[1]) Siehe W. H. van de Sande Bakhuyzen, ZS. f. phys. Chem. **111**, 57, 1924.

[2]) Es ist zu beachten, daß die in den Comm. 162a, S. 7, angegebene Formel für die Verdampfungswärme ihrer Herkunft entsprechend nur bis zum Siedepunkt verwendet wird. Die in den Comm. 162a für tiefere Temperaturen errechneten Verdampfungswärmen und die daraus gezogenen Folgerungen betreffs der spezifischen Wärmen haben daher keine physikalische Bedeutung.

[3]) Man könnte höchstens beanstanden, daß ich die spezifischen Wärmen des festen Wasserstoffs mit einer auf das Molekül bezogenen Debyefunktion bis zum absoluten Nullpunkt extrapoliere (siehe S. 224 und 225). Dazu ist jedoch zu bemerken, daß die Molwärmen schon sehr klein sind (0,75 cal/grad bei 11°) und sich der Debyefunktion sehr gut anpassen, ferner, daß Wasserstoff regulär kristallisiert und daß die Torsionsschwingungen wegen des kleinen Atomgewichts eine höhere Frequenz besitzen und daher schon früh absterben werden.

[4]) Es sei hier noch erwähnt, daß neuerdings auch van de Sande Bakhuyzen (l. c.) unter Verwendung unserer Werte der spezifischen Wärmen und der Schmelzwärme, jedoch der aus der Dampfdruckkurve errechneten Verdampfungswärme und einer anderen Art der Korrektion für die Zustandsgleichung einen mit meinem identischen Wert für die chemische Konstante des Wasserstoffs findet.

[5]) Die Benutzung der von Eucken verwendeten etwas anderen Zustandsgleichung würde bei meiner Rechnung nur eine unmerkliche Änderung von C zur Folge haben.

Intensitätsmessungen von Linien des Viellinienspektrums des Wasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Dichte.

Von **F. Goos** in Hamburg.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 3. Dezember 1924.)

Es wurden mittels eines ausführlich beschriebenen photographisch-photometrischen Verfahrens die relativen Intensitäten der im roten Teil des Viellinienspektrums des Wasserstoffs gelegenen Fulchertripletts und einiger anderer Linien für drei verschiedene Temperaturen mit je vier verschiedenen Dichten des Gases, also für 12 verschiedene Zustände ermittelt, und das Resultat in Tabellen und in Kurvenform gegeben. Diese zeigen Gesetzmäßigkeiten, derart, daß relativ zu einer Standardlinie ein Teil der Linien sowohl temperatur- wie dichteempfindlich sind, andere dagegen in der Hauptsache nur dichte-, dagegen wenig temperaturempfindlich sind.

1. Vorbemerkungen.

Über das Viellinienspektrum des Wasserstoffs sind in jüngster Zeit zahlreiche Abhandlungen erschienen, die in der Hauptsache fast alle das Verhalten der zuerst 1913 von G. S. Fulcher[1]) gefundenen Banden nach den verschiedenen Richtungen näher untersuchen.

Meine eigenen Messungen über diesen Gegenstand begannen im Herbst 1921. Der Plan war, die Änderung der Intensität der im roten Teil des Spektrums gelegenen Bandenlinien der Fulcherserien mit der Temperatur mit möglichster Schärfe mit Hilfe eines photographisch-photometrischen Verfahrens zu ermitteln. Es zeigte sich aber schon bald, daß die Intensitäten der Linien sich nicht nur mit der Temperatur stark ändern — so stark, daß das Aussehen des Spektrums ein völlig anderes wird —, sondern daß auch, bei gleichbleibender Temperatur eine Änderung des Druckes bzw. der Dichte ähnliche starke Intensitätsänderungen hervorbringen kann, so daß die geplante Untersuchung auch nach dieser Richtung hin ausgedehnt werden mußte. Leider fanden meine Messungen, infolge äußerer Gründe, mehrfache Unterbrechungen und auch jetzt halte ich das vorliegende Material nicht für ausreichend für die präzise Beschreibung der Vorgänge bei Änderung von Temperatur und Dichte des Gases; aber da inzwischen auch von Gehrcke und Lau[2]) auf die Intensitätsänderung der Linien mit dem Drucke hin-

[1]) G. S. Fulcher, Astrophys. Journ. **37**, 60, 1913.

[2]) E. Gehrcke und E. Lau, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1923, S. 242.

gewiesen wurde, ist es wohl zweckmäßig, die bis jetzt hier vorliegenden Ergebnisse zusammenzustellen.

2. Die Versuchsanordnung.

a) Das Geisslerrohr. Als Entladungsrohr diente ein Geisslerrohr besonderer Form, wie Fig. 1 zeigt. Zwei kugelförmige Gefäße G_1 und G_2 von etwa 40 mm Durchmesser waren durch eine 50 mm lange Kapillare C mit einem Innendurchmesser von etwa 2,0 mm und einem Außendurchmesser von etwa 2,4 mm verbunden. Die Wandstärke der Kapillare betrug also nur etwa 0,2 mm, wodurch die geringe Leitfähigkeit des Glases beim Eintauchen des ganzen Entladungsrohres in Temperaturbäder möglichst unschädlich gemacht wurde. Die obere Kugel trug die ring-

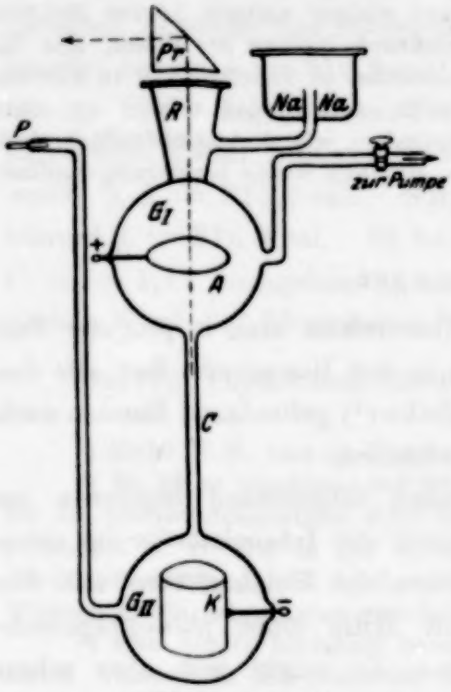


Fig. 1.

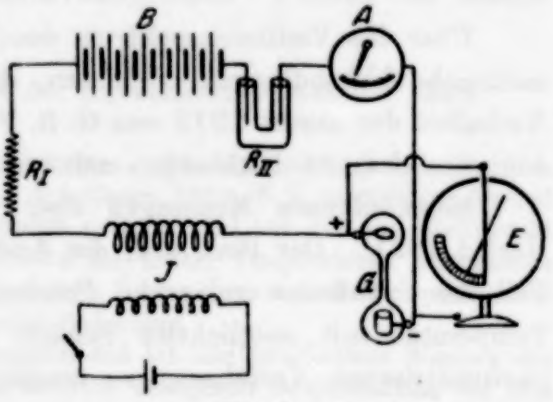


Fig. 2.

förmig aus Aluminiumdraht gebildete Anode A, den Ansatz zur Luftpumpe und einen für sich abgeschlossenen Raum R, welcher nicht mit evakuiert wurde und dessen Luftinhalt durch metallisches Natrium trocken gehalten wurde; dies war nötig, um bei der „end-on", d. h. in der Längsrichtung der Kapillare benutzten Röhre, das beim Eintauchen in flüssige Luft auftretende Beschlagen der oberen Kuppe der Kugel zu vermeiden. Die untere Kugel trug die zylinderförmig aus Aluminiumblech gebildete Kathode K und einen Ansatz mit Palladiumröhrchen P zum Einlassen des Wasserstoffs. Die Zylinderform bei der Kathode war gewählt, um die Wärmeableitung zu erleichtern, während bei der Anode ein Ringdraht genügte, der sich aus Gründen der leichteren Evakuation seiner geringeren Oberfläche wegen empfahl. Schließlich ist noch zu erwähnen,

daß über dem Entladungsrohr ein total-reflektierendes Prisma *Pr* angebracht war, das das vertikal austretende Licht horizontal umbog und unter Zwischenschaltung einer Kondensorlinse in den Spektrographen leitete.

b) Die elektrische Anordnung (Fig. 2). Eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie *B* war mit einem hochohmigen Schutzwiderstand R_I und einem regulierbaren Flüssigkeitswiderstand R_{II}, einem Milliamperemeter *A* und dem Entladungsrohr *G* in Serie geschaltet; außerdem enthielt der Stromkreis noch die Sekundärspule eines kleinen Induktors *J*, durch den beim Schließen oder Öffnen des Primärstromkreises die zur Einleitung des Leuchtens des Entladungsrohres nötige hohe Spannung geliefert wurde. Leuchtete dann die Röhre, so genügte je nach dem Druck im Entladungsrohr eine Spannung von 800 bis 1500 Volt, um die Röhre dauernd im Leuchten zu erhalten. Die Spannungen an den Elektroden der Röhre wurde mit einem Braunschen Elektrometer *E* ermittelt.

c) Die Änderung der Temperaturen und Drucke. Es wurden Spektralaufnahmen gemacht bei drei verschiedenen Temperaturen, und zwar konnte das ganze Entladungsrohr bis zur oberen Kuppe der oberen Kugel in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft gesenkt werden, oder in einen elektrischen Heizofen, der auf etwa 220° C geheizt war, oder es wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet, wobei dauernd durch einen Ventilator die Zimmerluft kräftig auf des Entladungsrohr geblasen wurde. Zur Veränderung der Drucke war folgende Einrichtung getroffen: Das Entladungsrohr war ständig mit einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe verbunden und wurde vor jeder Aufnahmeserie zunächst hochgradig evakuiert, dann mittels glühendem Palladiumröhrchens das Entladungsrohr gut mit Wasserstoff durchgespült und der gewünschte Druck, der an einem einfachen Manometer mit Mikroskopablesung ermittelt wurde, einreguliert. Zwischen dem Entladungsrohr und dem Quecksilbermanometer nebst Quecksilber-Dampfstrahlpumpe befand sich eine Quecksilberfalle, die in ein Dewargefäß, mit flüssiger Luft gefüllt, eingesenkt war, um möglichst alle Quecksilberdämpfe von dem Entladungsrohr fernzuhalten. Ein Kriterium dafür, daß das in genügendem Grade erreicht war, war das Fehlen der grünen Quecksilberlinie beim Betrachten der Kapillare des Entladungsrohres mit einem Taschenspektroskop [1]). Die bei den Spektralaufnahmen benutzten Drucke variierten zwischen 0,06 und 2,4 mm

[1]) Durch Anwesenheit von Quecksilberdampf im Entladungsrohr nahm die Intensität der Linien des Viellinienspektrums beträchtlich ab, während gleichzeitig die rote Balmerlinie relativ zum Viellinienspektrum stärker wurde.

Quecksilberdruck. Bei den Aufnahmen mit hoher Temperatur trat die gelbe Na-Linie kräftig auf, die ersten Spuren derselben zeigten sich schon bei Erwärmung des Entladungsrohres auf etwa 100°.

d) Der Spektrograph. Zur Aufnahme diente ein Autokollimationsprismenspektrograph. Das 30°-Autokollimationsprisma hatte eine Basislänge von 65 mm, so daß bei einer wirksamen Basislänge von 130 mm in der Gegend der D-Linien ein Trennungsvermögen von $^1/_2$ Å.-E. erreicht wurde. Die lineare Dispersion bei einem Objektiv von 2 m Brennweite unter Zwischenschaltung einer negativen Zylinderlinse zur Brennweitenverlängerung auf etwa 7 m betrug 10 Å.-E. pro Millimeter, so daß also $^1/_2$ Å.-E. auf der Platte $^1/_{20}$ mm war, was ausreichend war, um die trennende Kraft des Spektrographen voll auszunutzen. Die Belichtungszeit betrug bei allen Aufnahmen 66 Minuten (siehe auch Abschnitt 3 a).

e) Der Intensitätsmarkendrucker. Um bei der späteren photometrischen Ausmessung der Schwärzungen, die die Spektrallinien auf der photographischen Platte hervorbringen, diese Schwärzungen in relative Intensitäten umwandeln zu können, war es notwendig, auf denselben Platten, auf denen die Spektralaufnahmen gemacht waren, mit der gleichen Belichtungszeit eine Reihe verschiedener Schwärzungen (Intensitätsmarken) zu erzeugen, für welche die relativen Intensitäten des diese Schwärzungen erzeugenden Lichtes bekannt waren, und die graphisch aufgetragen und durch eine Kurve verbunden die Beziehung Schwärzung — relative Intensität vermittelten. Es müssen diese Intensitätsmarken mit Licht derselben Wellenlänge wie die zu untersuchenden Spektrallinien erzeugt werden. Es genügte aber, wie einige Versuche mit verschieden gefiltertem Licht zeigten, für den ganzen auf einer Platte aufgenommenen Spektralbereich, der im roten Teil des Spektrums lag und von $\lambda = 602$ bis $\lambda = 643$ mμ reichte, mit einer einzigen Serie von Intensitätsmarken auszukommen, die mit Glühlampenlicht unter Vorschaltung eines Rotfilters, das Licht von 600 mμ ab durchließ, gemacht wurden. Die sechs stufenförmig steigenden Schwärzungen (Intensitätsmarken) wurden alle gleichzeitig mit Hilfe eines vor der photographischen Platte rotierenden Sektors gemacht; die sechs entsprechenden Sektorausschnitte verhielten sich wie 8 : 15 : 27 : 42 : 67 : 100. Das für diese Art von Erzeugung von Intensitätsmarken mittels rotierenden Sektors als gültig vorauszusetzende Talbotsche Gesetz wurde, trotzdem seine Gültigkeit wohl keinem Zweifel mehr unterliegt [1]), nochmals unabhängig in einer kurzen Versuchsreihe,

[1]) A. E. Weber, Diss. München 1913 und Ann. d. Phys. **45**, 801, 1914.

bei der als photometrisches Schwächungsmittel Lichtverluste durch Reflexion an Glasplättchen verwandt wurden, als hier gültig festgestellt.

f) Die photographischen Platten. Die Aufnahmen wurden auf Panchromatik *B*-Platten von Wratten & Wainright gemacht, die schon über zehn Jahre im hiesigen Institut lagerten, und mit Metol-hydrochinon entwickelt stark schleierten, jedoch mit Eisenoxalat unter Zusatz von Bromkalium 15 Minuten lang entwickelt fast völlig schleierfreie Negative lieferten. Daher wurde auch bei allen endgültig benutzten Aufnahmen letztere Entwicklungsart gewählt, auch schon in Hinsicht darauf, den von Eberhard[1]) beschriebenen Entwicklungseffekt zu vermeiden.

3. Die Auswertung der Versuche.

a) Die relativen Intensitäten der Spektrallinien. Mittels der oben beschriebenen und auf jeder Spektralplatte sich befindenden Intensitätsmarken, die die relativen Intensitäten 8, 15, 27, 42, 67, 100 darstellten, wurde unter Benutzung des im hiesigen Institut befindlichen Registriermikrophotometers[2]) aus den Schwärzungen der einzelnen Spektrallinien ihre relative Intensität ermittelt, und zwar wurde immer innerhalb der Schwärzungsverteilung einer Spektrallinie die Stelle ihrer maximalen Schwärzung gewählt. Diese Messungen mit dem Mikrophotometer wurden für jedes aufgenommene Spektrum doppelt ausgeführt, indem das Photometer einmal für die schwächeren Linien, das andere Mal für die stärkeren Linien auf große Empfindlichkeit eingestellt wurde. Die Intensitäten der mittelstarken Linien waren dann in beiden Meßreihen noch mit guter Genauigkeit zu ermitteln, und die durchschnittliche Abweichung der Intensitäten der einzelnen Linien in diesen beiden Meßreihen gibt ein Maß für die Meßgenauigkeit der Intensität der mittelstarken Spektrallinien mit Hilfe des hier beschriebenen Verfahrens. Diese durchschnittliche Abweichung ermittelt aus 20 mittelstarken Linien betrug 1,3 Proz. der Intensität der Linien. Diese Genauigkeit stellt aber nur die innere Meßgenauigkeit beim Ermitteln photographischer Schwärzungen mittels unseres Photometers dar; die wahre Genauigkeit bei der endgültigen Angabe der relativen Intensitäten der Linien ist natürlich geringer und bedingt durch die mancherlei Fehlerquellen, die dem Verfahren von Spektralaufnahmen auf photographischen Platten anhaften; diese wahre Genauigkeit wäre nur aus einem sehr großen Aufnahmematerial zu

[1]) Eberhard, Photogr. Korrespondenz Nr. 736—739, 1922.
[2]) F. Goos, ZS. f. Instrkd. **41**, 313, 1921.

ermitteln. Was nun die weiter unten folgenden Zahlenangaben der relativen Intensitäten der Linien betrifft, so sind diese natürlich nicht einfach proportional den Energien der einzelnen Strahlungen zu setzen, sondern ihnen überlagert ist noch die spektrale Empfindlichkeitskurve der speziell benutzten photographischen Plattensorte, die aber hier nicht weiter ermittelt wurde. Immerhin wird innerhalb kleiner Spektralgebiete, also innerhalb der in dem engen Bereich von 1,3 mμ zusammenliegenden Fulchertripletts, dieser Überlagerungseffekt kaum merklich sein. Wie schon erwähnt, war bei allen unter den verschiedenen Druck- und Temperaturverhältnissen gemachten Aufnahmen die Expositionszeit gleich; dies geschah aus praktischen Gründen, weil dann für die vier auf einer Platte befindlichen Spektralaufnahmen auch nur eine Serie von Intensitätsmarken, die ja mit der gleichen Zeit gedruckt werden müssen, hergestellt zu werden brauchte. Unter diesen Umständen mußten, um zum Photometrieren angemessene Schwärzungen zu erhalten, die Stromstärken durch die Entladungsröhre je nach den Verhältnissen etwas variiert werden (Zahlenangaben siehe unter Abschnitt 4). Einen bemerkbaren Einfluß auf die relativen Intensitäten hatte die hier benutzte mäßige Variation der Stromstärke aber nicht, nur daß bei Steigerung der Stromstärke das Spektrum im ganzen lichtstärker wurde. Die Spannung an den Elektroden der Röhre variierte mit dem Druck und der Temperatur in der Röhre, sie ist, ebenso wie die benutzte Stromstärke, weiter unten in Tabelle 1 angegeben.

b) Die Temperaturen und die Dichten. Besondere Versuche zur Ermittlung der Temperatur des leuchtenden Wasserstoffs sind nicht gemacht worden. Bei den bei Zimmertemperatur gemachten Aufnahmen fühlte sich aber die Kapillare von außen nur mäßig warm an, wenn aber ein Ventilatorluftstrom auf die Kapillare geblasen wurde, so war auf diesem Wege eine merkliche Erwärmung nicht mehr zu konstatieren. Hieraus ist wohl, im Hinblick auf die geringe Wandstärke der Kapillare, zu schließen, daß die Temperaturen des Gases innerhalb der Kapillare nicht wesentlich höher als die des umgebenden Temperaturbades — und zwar 1. flüssige Luft, 2. Zimmerluft mit Ventilatorluftstrom, 3. elektrischer Ofen im Mittel auf 220° C geheizt — gewesen sind. Die absoluten Temperaturen sind daher zu $T = +87^0, +295^0, +495^0$ angenommen worden. Mit diesen Werten und den gemessenen Drucken wurden dann noch die für das vorliegende Problem wichtigeren Dichten des Gases berechnet, und zwar wie folgt: Bezeichnet man die beim Versuch vorhandene Dichte des Wasserstoffs mit ϱ, seine Dichte für $T_0 + 273^0$ und

bei dem Druck $p_0 = 760$ mm mit ϱ_0, und beachtet, daß $\varrho = \frac{M}{v}$, wo M das Molekulargewicht und v das Molvolumen bedeutet, so ergibt sich unter Benutzung der Gasgleichung $p \,.\, v = R \,.\, T$

$$\frac{\varrho}{\varrho_0} = \frac{T_0}{p_0} \cdot \frac{p}{T} = \frac{273^0}{760\,\text{mm}} \cdot \frac{p\,\text{mm}}{T}.$$

Dieses Verhältnis der Dichte des Wasserstoffs zur Dichte desselben bei $T_0 = +273^0$ und $p_0 = 760$ mm ist in Tabelle 3 angegeben und der Ausdruck $\log (\varrho/\varrho_0 \cdot 10^4)$ ist in den Kurven als Abszisse aufgetragen.

4. Die Ergebnisse.

Die vorliegenden Ergebnisse beruhen auf 12 Spektralaufnahmen, alle mit 66 Minuten Belichtungszeit bei drei verschiedenen Temperaturen mit je vier verschiedenen Drucken aufgenommen. Eine Übersicht gibt Tabelle 1.

Tabelle 1.

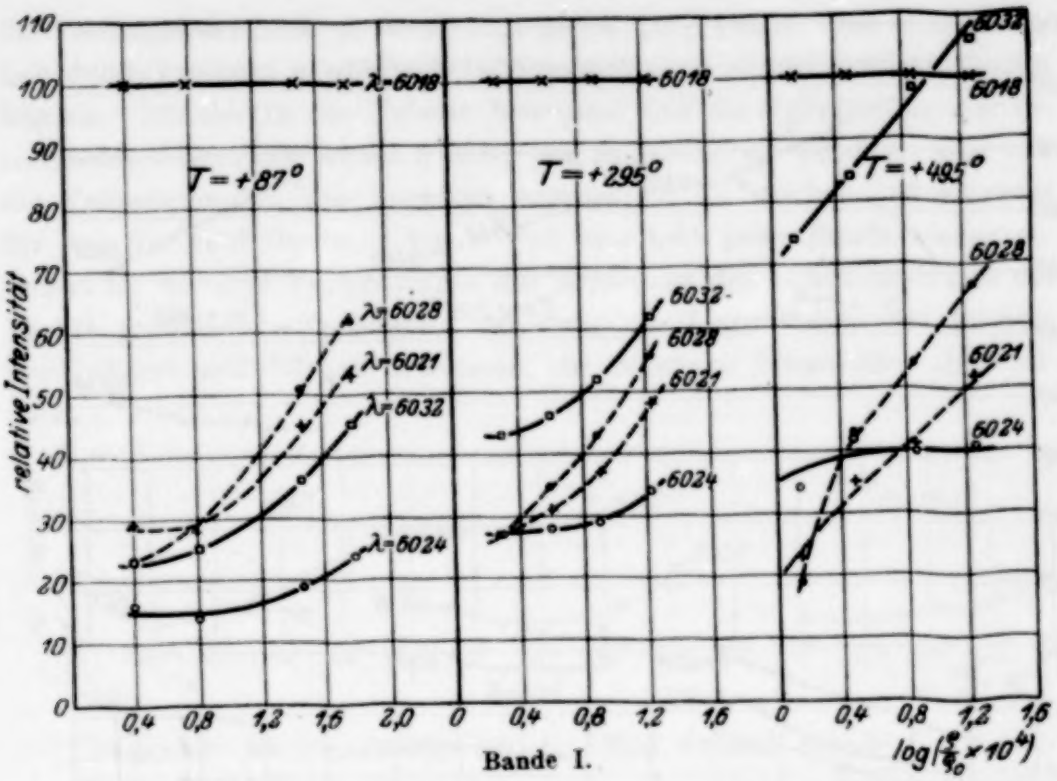
Nr. der Aufnahme	Spannung an der Röhre Volt	Stromstärke Milliamp.	Druck mm Hg	Absolute Temperatur
1	1040	4,6	0,06	
2	750	3,8	0,15	+ 87°
3	1040	3,9	0,69	
4	1285	4,0	1,47	
5	1090	4,7	0,163	
6	975	3,9	0,326	+ 295°
7	1030	3,6	0,655	
8	1185	3,4	1,36	
9	735	5,2	0,189	
10	540	3,8	0,41	+ 495°
11	680	3,8	1,01	
12	790	3,8	2,41	

Mit dem Mikrophotometer wurden hauptsächlich die Fulcherbanden, außerdem einige andere nicht dazu gehörige Linien gemessen. Tabelle 2 gibt für die betreffenden Linien die Intensitäten bei den verschiedenen Temperaturen und Drucken bzw. Dichten. Die Linien der Fulchertripletts sind mit * bezeichnet.

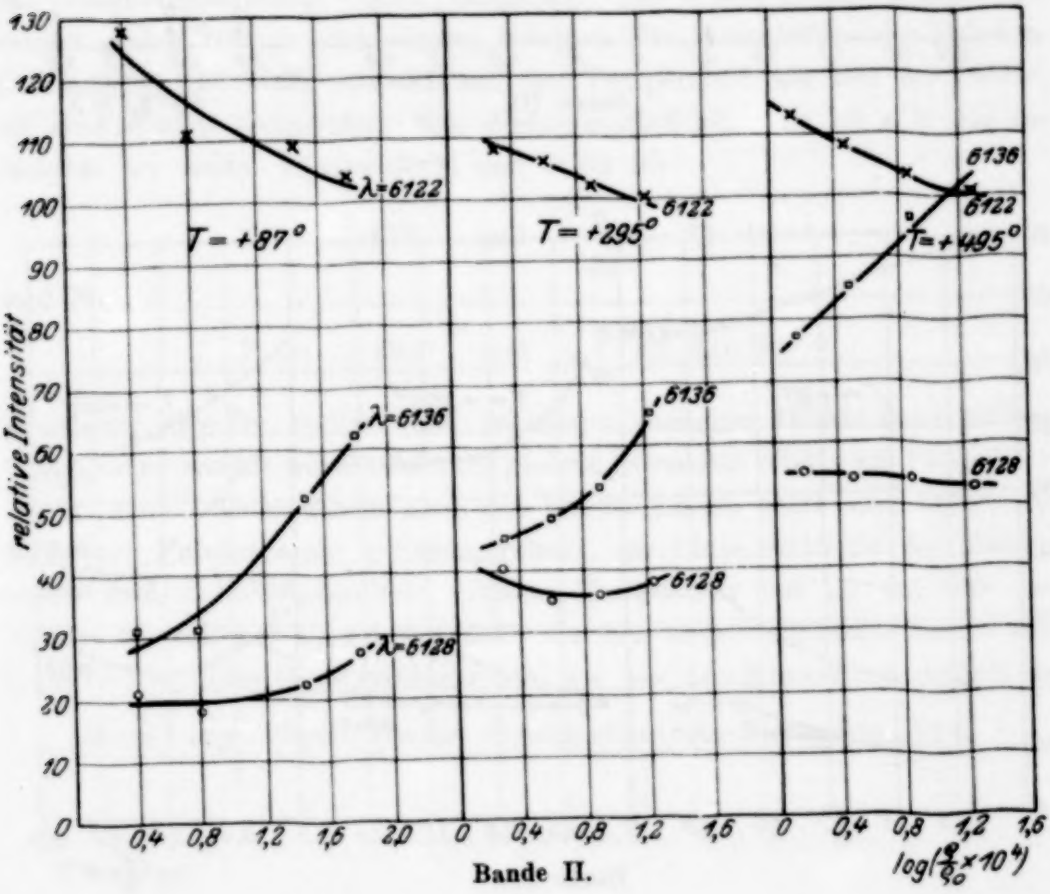
Um einen geeigneten Vergleich der Veränderung der Spektren zu haben, sind innerhalb jedes Spektrums die relativen Intensitäten der einzelnen Linien mit einem Proportionalitätsfaktor multipliziert, derart, daß

Tabelle 2. Relative Intensitäten.

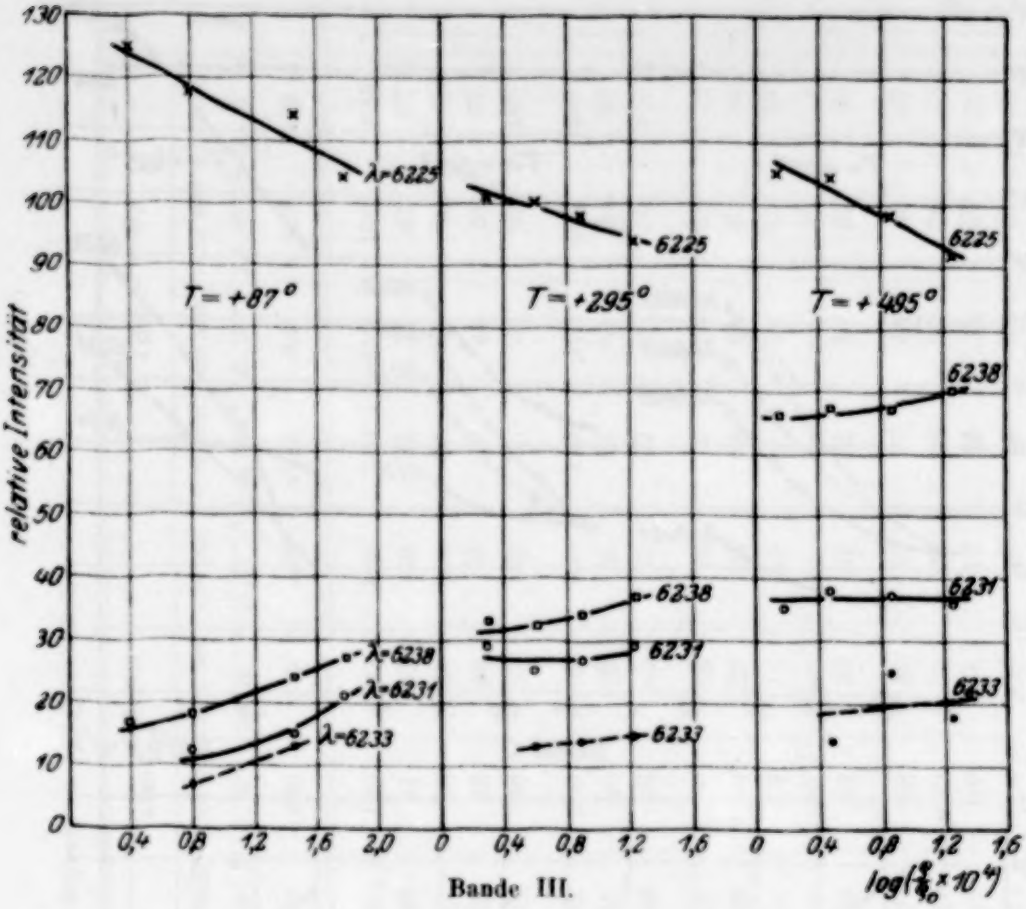
λ in Å.-E.	$T_{abs.} = +87^0$				$T_{abs.} = +295^0$				$T_{abs.} = +495^0$				Bande
	$p = 0{,}06$ mm	0,15 mm	0,69 mm	1,47 mm	0,163 mm	0,326 mm	0,655 mm	1,36 mm	0,189 mm	0,41 mm	1,01 mm	2,41 mm	
	$\frac{\varrho}{\varrho_0} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$	$29 \cdot 10^{-4}$	$61 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$	$17 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	$7{,}4 \cdot 10^{-4}$	$18 \cdot 10^{-4}$	
	$\lg\left(\frac{\varrho}{\varrho_0} \cdot 10^4\right) = 0{,}40$	0,79	1,46	1,78	0,30	0,60	0,90	1,23	0,15	0,48	0,87	1,26	
*6018,5	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	I
6021,5	29	28	45	53	27	31	37	48	23	35	41	52	
*6024,0	16	14	19	24	27	28	29	34	34	42	40	41	
6028,2	23	29	51	62	27	35	43	56	19	43	54	67	
*6032,1	23	25	36	45	43	46	52	62	73	84	98	106	
*6122,0	128	111	109	104	108	106	102	100	113	108	103	100	II
*6127,5	21	18	22	27	40	35	36	38	55	54	54	53	
*6135,6	31	31	52	62	45	48	53	65	77	85	96	100	
*6225,0	125	118	114	104	101	100	98	94	105	104	98	92	III
*6230,5	—	12	15	22	29	25	27	29	35	38	37	36	
6233,2	—	7	13	21	—	13	14	15	—	14	25	18	
6236,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16	16	
*6238,0	17	18	24	27	33	32	34	37	66	67	67	70	
*6327,2	88	77	85	76	71	58	56	57	72	66	60	57	IV
6329,8	20	20	27	33	19	22	24	27	26	30	34	38	
*6332,7	—	9	14	—	17	17	18	17	32	25	23	26	
*6340,8	—	10	12	—	17	16	18	18	37	38	37	39	
*6428,4	24	22	32	36	23	23	25	31	23	23	25	26	V



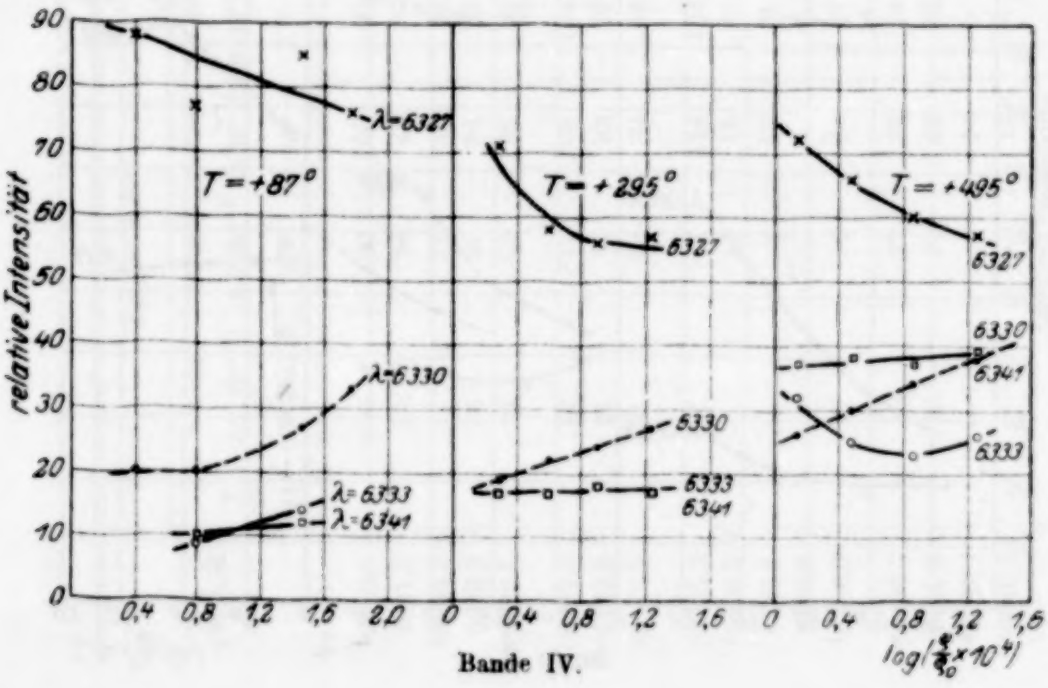
Bande I.



Bande II.

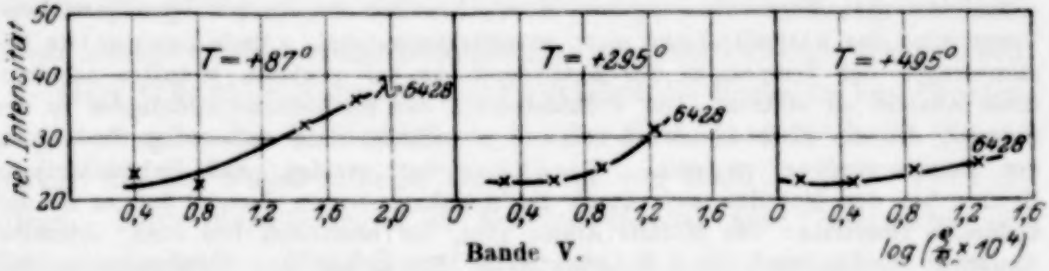


Bande III.



Bande IV.

die Intensität der Linie $\lambda = 6018{,}5$ gleich 100 wurde; dies hätte natürlich durch geeignet gewählte Belichtungszeit auch direkt erreicht werden können. Striche in der Tabelle bedeuten, daß die Schwärzung der betreffenden Linien zu schwach war, um gemessen zu werden. Um nun die Veränderung in den Spektren anschaulich zu machen, ist getrennt für jede der fünf Banden I bis V und innerhalb jeder Bande wieder getrennt für die drei Temperaturen die Änderung der Intensitäten mit der Dichte graphisch aufgetragen, und zwar die Logarithmen der Dichten multipliziert mit 10^4 als Abszissen, die relativen Intensitäten als Ordinaten.



Bande V.

Besonders hervorzuheben ist das Bild für die Bande I. Relativ zur Fulcherlinie 6018, deren Intensität, wie schon gesagt, willkürlich immer gleich 100 gesetzt wurde, wachsen die Intensitäten der Fulcherlinien 6024 und 6032 sowohl mit der Temperatur wie mit der Dichte, sie sind sowohl temperatur- wie dichteempfindlich. Es ist z. B. die Intensität der beiden Linien 6024 und 6032 für

$$T = + 87^\circ \quad \text{und} \quad \frac{\varrho}{\varrho_0} = 61 \cdot 10^{-4}$$

und für

$$T = + 295^\circ \quad \text{und} \quad \frac{\varrho}{\varrho_0} = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$$

annähernd dieselbe, es kann also sozusagen geringere Dichte durch höhere Temperatur ersetzt werden, um die gleiche Intensität relativ zur Linie 6018 zu erzielen. Andererseits sind die beiden Linien 6021 und 6028, die nicht zur Fulcherbande gehören, relativ zur Linie 6018 in der Hauptsache nur dichteempfindlich, erhöhte Temperatur hat so gut wie gar keinen Einfluß auf ihre Intensität. In den anderen Banden finden sich zum Teil ähnliche Gesetzmäßigkeiten, wie aus den Kurven ersichtlich ist.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut, im November 1924.

Über die Temperaturverhältnisse der kathodischen Ansatzfläche eines Lichtbogens.

(Bemerkungen zu einer Veröffentlichung von A. Günther-Schulze.)

Von **Helge Stolt** in Upsala.

(Eingegangen am 8. Dezember 1924.)

Die von Herrn Günther-Schulze erhobenen Einwände gegen eine frühere Veröffentlichung über die Temperaturverhältnisse der kathodischen Ansatzfläche werden kritisiert. Neue Versuche am rotierenden Bogen bestätigen in der Hauptsache die früheren und bekräftigen die dort ausgesprochene Ansicht, daß eine zur glühelektrischen Hervorbringung von Elektronen aus der Kathode genügend hohe Temperatur des Kathodenflecks nicht vorzuliegen scheint. Auch Langbeins Bestimmungen der Temperatur des Kathodenflecks bei gewissen Metallen scheinen diese Ansicht zu stützen. Das Vorhandensein des Kathodenmetalldampfes in der Schicht, die der Kathode am nächsten liegt, scheint eine notwendige Bedingung der Bogenentladung zu sein. Kirchner hat gezeigt, daß lichtelektrische Größen bei den Metallen sich durch die Annahme deuten lassen, daß es an der äußersten Oberfläche des Metalls Atome gibt, die elektrisch frei sind. Dieselbe Annahme scheint auch eine lichtelektrische Erzeugung der Elektronen an der Kathode des Lichtbogens zu ermöglichen, ohne daß die als notwendig angesehene hohe Temperatur vorhanden ist.

In einer früheren Veröffentlichung [1]) habe ich behauptet, daß experimentelle Ergebnisse dafür sprechen, daß bei einem im radialen Magnetfeld rotierenden Bogen sowie auch bei einem Bogen mit rotierender Kathode die kathodische Ansatzfläche des Lichtbogens wahrscheinlich nicht weißglühend ist, während die gebräuchliche Ansicht dies für die Existenz eines Lichtbogens fordern würde.

Meine Darstellung wurde von Herrn Günther-Schulze [2]) einer Kritik unterzogen; durch Berechnung der Temperaturverhältnisse an der rotierenden Kathode und durch Vergleich mit dem Quecksilberlichtbogen kommt er zu dem Schluß, daß kein Grund vorliegt, daran zu zweifeln, daß die Kathodenflecke bei den von mir angeführten Versuchen die für das Zustandekommen eines Lichtbogens als erforderlich angesehene hohe Temperatur haben.

Wie Herr Günther-Schulze richtig bemerkt, kann die Beobachtung, daß es bei der rotierenden Kathode möglich ist, die Kathodenfläche an Stellen zu berühren, an denen sich $^1/_{100}$ Sek. vorher die Ansatzfläche des Bogens befand, nicht als Beweis dafür angeführt werden, daß die Kathodenfläche $^1/_{100}$ Sek. vorher nicht glühend war. Daß ich diesen

[1]) H. Stolt, ZS. f. Phys. **26**, 95, 1924.

[2]) A. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **28**, 325, 1924.

Umstand übersehen habe, erklärt sich daraus, daß gerade die spektroskopischen Untersuchungen an dem im radialen Magnetfeld rotierenden Bogen, welche obige Beobachtung veranlaßten, nahelegten, daß ein weißglühender Kathodenfleck nicht vorlag. Es dürfte aus meiner Darstellung zur Genüge hervorgehen, daß ich meine Behauptung auf Grund dieser Untersuchungen und nicht auf Grund der nebenbei gemachten Beobachtung an der rotierenden Kathode ausgesprochen habe.

Obwohl man den von Herrn Günther-Schulze durchgeführten Berechnungen, denen gewisse Approximationen zugrunde liegen, kaum eine größere Beweiskraft zuerkennen kann, besonders nicht, nachdem sich gewisse Einwände gegen meine Versuche als nicht stichhaltig erwiesen haben, möchte ich doch einige Bemerkungen zu diesen Berechnungen machen.

Herr Günther-Schulze sucht zunächst die Frage zu beantworten, ob die am ruhenden Kathodenfleck bei der Kathode entwickelte Wärme genügt, um den Fleck auf eine Temperatur von 2000 bis 3000° C zu erhitzen. Seine Berechnungen an Messing ergeben eine Temperatur des Kathodenflecks von 2300° C und er glaubt, daß die tatsächliche Temperatur wegen Oxydbildung noch bedeutend höher liegt.

Zunächst muß man an Herrn Günther-Schulzes Berechnungen aussetzen, daß er als Wert des Wärmeleitvermögens von Messing bei 0° 0,15 cal/cm grad sec benutzt und außerdem angibt, daß das Wärmeleitvermögen fester Körper mit zunehmender Temperatur etwas abnimmt, weshalb er bei der vorliegenden hohen Temperatur mit 0,12 cal/cm grad sec rechnet. Die in den Tabellen von Landolt-Börnstein (1923) zur Verfügung stehenden Werte ergeben, daß man bei 0° mit einem Wärmeleitvermögen von 0,25 cal/cm grad sec rechnen muß. Wie bei den meisten Legierungen, nimmt das Wärmeleitvermögen von Messing zu, wenn man zu höheren Temperaturen übergeht, was sich übereinstimmend aus Untersuchungen von R. Lenz, O. D. Chwolson und L. Lorenz[1]) ergibt. Rechnet man, abgesehen von letzterem Umstand, mit dem Wert 0,25, so erhält man für die Temperatur des Kathodenflecks einen Wert, der nur etwa halb so hoch ist, wie der von Herrn Günther-Schulze gefundene.

Anstatt für Messing wäre es angezeigter gewesen, die Berechnungen für Kupfer auszuführen. Aus meinen Bestimmungen des Potentialfalles beim rotierenden Bogen[2]) kann die Summe von Anoden- und Kathodenfall zu etwa 31 Volt bei 3 Amp. Stromstärke im Bogen geschätzt werden, und man dürfte den tatsächlichen Verhältnissen nahekommen, wenn man

[1]) O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik **3**, 369, Braunschweig 1905.
[2]) H. Stolt, Ann. d. Phys. (4) **74**, 80, 1924.

12 Volt davon dem Kathodenfall zuschreibt. Im Anschluß an die Werte von Herrn Günther-Schulze[1]) für die Größe des Kathodenflecks bei Kohle, Quecksilber und Eisen kann man sie bei Kupfer auf ungefähr $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ cm²/A schätzen. Rechnet man mit dem Wärmeleitvermögen 0,94 cal/cm grad sec für Kupfer, so ergibt sich durch dieselben Berechnungen, wie sie für Messing durchgeführt wurden, eine Temperatur des Kathodenflecks von ungefähr 300° C. Für Silber berechnet sich auf gleiche Weise eine noch tiefere Temperatur.

Nach Herrn Günther-Schulze wird bei einem Lichtbogen in Luft mit Messing- und Kupferkathoden augenblicklich eine geschmolzene Oxydschicht mit viel kleinerem Wärmeleitvermögen als das des Metalls gebildet, und dadurch soll der Kathodenfleck eine beträchtlich höhere Temperatur als die berechnete erhalten. In bezug auf Messing ist es schwer, ein Urteil zu fällen, bezüglich Kupfer ist aber Langbein[2]) der Ansicht, daß die Entladung am Metall vor sich geht, was nach seiner Ansicht auch bei Silber, Eisen, Nickel und Wolfram der Fall ist. Er gibt an, daß die Oxydbildung um die geschmolzenen Metallkugeln herum, an denen der Bogen ansetzt, geschieht, und daß sie bei Eisen stärker als bei Kupfer auftritt und bei Silber praktisch nicht vorkommt. Eine Stütze für die Ansicht, daß die Entladung am Metall geschieht, ist die von Hagenbach und Langbein[3]) gefundene Tatsache, daß die Temperatur des Kathodenflecks in Luft und Stickstoff dieselbe ist.

Übrigens kann ich nicht umhin, darauf aufmerksam zu machen, daß Herr Günther-Schulze, der die Größe des Kathodenflecks bei Eisen bestimmt hat, den gefundenen Wert dem Metall und nicht dem Oxyd zuschreibt. Würde er zum Oxyd gehören, dann wäre die von Granqvist[4]) erwähnte und durch Herrn Günther-Schulzes Bestimmungen bestätigte Abhängigkeit der Größe des Kathodenflecks vom Leitvermögen der Kathode nicht vorhanden.

Herr Günther-Schulze hat auch Berechnungen der Temperaturverhältnisse für den Fall durchgeführt, daß sich der Kathodenfleck mit großer Geschwindigkeit auf einer rotierenden Kathode bewegt, und auch hier gefunden, daß der Fleck die von den Theorien geforderte hohe Temperatur haben kann. Abgesehen von dem oben angeführten Einwand gegen den kleinen von ihm benutzten Wert des Wärmeleitvermögens von

---

[1]) A. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **11**, 74, 1922.
[2]) K. Langbein, Diss. Basel, 1918.
[3]) A. Hagenbach u. K. Langbein, Arch. sc. phys. et nat. (4) **46**, 329, 1918.
[4]) G. Granqvist, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsala, Ser. III, 1903.

Messing ist ihm, soweit mir ersichtlich, ein Versehen unterlaufen, wenn er aus seinen Berechnungen den Schluß zieht: „wenn der inneren Oberfläche der Halbkugel der Fig. 1b zur Zeit $t = 0$ momentan 0,0053 cal zugeführt werden, so ist die Temperatur der inneren Oberfläche nach 10^{-4} sec 2500° C“.

Das Problem läßt sich angenähert lösen, wenn die Berechnung nach einer anderen von Fourier abgeleiteten Formel[1]), wie die von Herrn Günther-Schulze benutzte, ausgeführt wird. Es bezeichne t die Zeit, σ die Wärmemenge, welche zur Zeit $t = 0$ der Einheit einer unendlich großen Fläche zugeführt wird, k das Wärmeleitvermögen, $\varkappa$ die Temperaturleitfähigkeit und r den Abstand von der Fläche. Man erhält dann als Ausdruck für die Temperatur ϑ

$$\vartheta = \frac{\sigma \cdot \varkappa}{2k\sqrt{\pi t}} \cdot e^{-\frac{r^2}{4\varkappa^2 t}}.$$

Da die erwärmte Fläche hier sehr klein ist, wird der berechnete Wert zu hoch. Es ergibt sich die Temperatur der Fläche ungefähr gleich 700°C, wenn $k = 0{,}12$ und ungefähr gleich 500° C, wenn $k = 0{,}25$ ist. Diese Berechnungen sind unter der Voraussetzung gemacht, daß 0,0053 cal zur Verfügung stehen, während tatsächlich, wie Herr Günther-Schulze angibt, nur 0,0018 cal verfügbar sind, woraus sich Temperaturen ergeben würden, die nur $^1/_3$ der angeführten sind. Auch hier würden die Berechnungen, wenn sie für Kupfer und Silber ausgeführt würden, tiefere Temperaturen ergeben.

Herrn Günther-Schulzes Berechnungen scheinen also bei richtiger Durchführung für die Ansicht zu sprechen, zu deren Widerlegung sie von ihm unternommen wurden.

Einige weitere Bemerkungen und Erklärungen müssen auch anläßlich anderer von ihm erhobener Einwände gemacht werden.

Herr Günther-Schulze schreibt, daß die von mir erwähnten Spannungsschwankungen beweisen, daß sich der Kathodenfleck nicht kontinuierlich, sondern sprungweise über die Kathodenfläche bewegt. Wie ich schon in meiner früheren Veröffentlichung hervorhob, beruhen diese Änderungen der Elektrodenspannung bei der rotierenden Kathode zweifelsohne hauptsächlich auf Veränderungen der Bogenlänge. Daß ein im allgemeinen vollkommen kontinuierlicher Verlauf vorliegt, ergibt sich aus den Verhältnissen bei dem im radialen Magnetfeld rotierenden Bogen, der eine von den äußeren Bedingungen eindeutig bestimmte Geschwindigkeit

[1]) C. Christiansen u. J. J. C. Müller, Elemente der theoretischen Physik, § 173, Leipzig 1921.

besitzt, ein Umstand, der unerklärlich scheint, wenn sich der Kathodenfleck sprungweise über die Kathode bewegte. Eine nicht kontinuierliche Bewegung scheint mir auch schwer mit den Theorien für den Vorgang im Bogen in Einklang gebracht werden zu können. Auch die oszillographischen Untersuchungen der Stromkurve, die ausgeführt wurden und auf die ich weiter unten eingehe, geben nicht den geringsten Anhalt für eine solche Ansicht.

Um zu erklären, weshalb ich im Spektroskop kein kontinuierliches Spektrum des Kathodenflecks beobachten konnte, zählt Herr Günther-Schulze drei verschiedene Ursachen auf.

Ein Grund soll die große Helligkeit des Lichtbogens sein. Wie später ausgeführt wird, ist der rotierende Bogen ein sogenannter Glimmbogen, der es gestattet, Beobachtungen viel leichter auszuführen, als es bei einem gewöhnlichen Metallichtbogen der Fall ist. Übrigens begegnet es keinen Schwierigkeiten, in einem Spektroskop, auf dessen Spalt das Bild eines stark leuchtenden Lichtbogens erzeugt wird, das von dem weißglühenden Kathodenfleck ausgesendete kontinuierliche Licht von dem vom Bogen stammenden zu trennen.

Ein anderer Grund soll das „offenbar sehr unruhige Hin- und Herirren" des Kathodenflecks sein. Wie oben erwähnt, muß man sich beim rotierenden Bogen eine regelmäßige Bewegung der kathodischen Ansatzfläche denken, und die Versuchsanordnung bei den Beobachtungen ist derart, daß bei jeder Umdrehung des Bogens sein Bild den Spalt passieren muß.

Der dritte angeführte Grund ist die geringe Ausdehnung des Kathodenflecks. Dieser Einwand ist offenbar ungerechtfertigt, da der Kathodenfleck bei z. B. 3 Amp. Stromstärke im Bogen einen Flächeninhalt von ungefähr $3 \cdot 10^{-4}$ cm² haben muß, d. h. aus einer Kreisfläche von 0,2 mm Durchmesser besteht. Auf Grund der beim rotierenden Bogen stattfindenden Bewegung des Flecks um die zylindrische Elektrode und weil der Lichteindruck ungefähr 0,1 sec nachwirkt, würde man den Eindruck eines 0,2 mm breiten leuchtenden Streifens erhalten, dessen ausgesandte Lichtstärke aber bedeutend geringer wäre als die eines kontinuierlich glühenden Drahts von gleicher Dicke.

Hier sei ein Versuch angeführt, der einen Vergleich zwischen dem vom Kathodenfleck erzeugten kontinuierlichen Spektrum und dem eines 0,03 mm dicken Glühlampendrahts mit einer Temperatur von etwa 1950° C bezweckt. Durch ein Linsensystem wurde ein scharfes Bild des Glühlampendrahts auf dem Spalt des angewandten Spektroskops erzeugt und der Abstand zwischen dem Linsensystem und dem Spalt ungefähr gleich

dem Abstand zwischen Linsensystem und Draht gewählt, wodurch im Spektroskop bei einer Spaltöffnung von 0,2 mm ein kontinuierliches Spektrum erhalten wurde, verursacht durch ein von der Öffnung des Linsensystems begrenztes Strahlenbündel des Lichts, das von einem 0,2 mm langen Stück des Glühlampendrahts ausgesandt wurde. Unmittelbar vor dem Spalt des Spektroskops wurde eine schnell rotierende Sektorscheibe angebracht, die derart ausgeschnitten war, daß das Licht vom Glühlampendraht nur $^1/_{150}$ der Zeit in das Spektroskop fiel, wodurch natürlich das kontinuierliche Spektrum geschwächt wurde.

Wenn der Glühdraht durch den rotierenden Bogen ersetzt und die rotierende Sektorscheibe weggelassen wurde, erhielt man auf dem Spalt ein Bild von diesem in natürlicher Größe. Bei einer Spaltbreite von 0,4 mm tritt in das Spektroskop von einem 0,4 mm langen Teil des Weges, den der Kathodenfleck auf der zylindrischen Elektrode zu durchlaufen hat, ein durch das Linsensystem bestimmtes Strahlenbündel der Kathodenfleckstrahlung ein. Da der Umfang der Elektroden ungefähr 60 mm beträgt, tritt also $^1/_{150}$ jener Strahlung ein, die man erhalten würde, wenn das Bild des Kathodenflecks stetig auf die Spaltöffnung fallen würde. Der Kathodenfleck wird bei den Versuchen unter einem Winkel von 30° gegen die Elektrodenfläche betrachtet und kann somit bei der angegebenen Stromstärke näherungsweise durch einen 0,2 mm langen glühenden Draht von der Dicke 0,1 mm ersetzt gedacht werden.

Man kann somit behaupten, daß in beiden Fällen in das Spektroskop ein durch das Linsensystem begrenztes Strahlenbündel von einem 0,2 mm langen Draht während $^1/_{150}$ der Zeit eintritt. In den Versuchen mit dem Bogen tritt auch die Strahlung ein, die von der Elektrodenfläche nach dem Passieren des Kathodenflecks ausgesandt wird, was zusammen mit dem Umstand, daß der Glühlampendraht bedeutend schmaler ist als der glühende Draht, durch den man sich die leuchtende Bahn des Kathodenflecks ersetzt denkt, dazu beitragen muß, daß die Bedingungen für den Bogenversuch im Verhältnis zum Vergleichsversuch mit dem Glühdraht von vornherein in meinem Sinne ungünstiger sind.

Ein Vergleich der kontinuierlichen Spektren, die man in beiden Fällen erhält, zeigt nun, daß das vom Glühlampendraht erhaltene viel stärker ist, und man dürfte die Sektoröffnung auf etwa $^1/_{20}$ verkleinern müssen, um dieselbe Intensität wie vom Kathodenfleck unter den angegebenen Bedingungen zu erhalten. Es ist zu erwähnen, daß die Intensität des kontinuierlichen Spektrums von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Sektorscheibe und des Bogens unabhängig zu sein scheint.

Nach Herrn Günther-Schulze ist der Quecksilberbogen der beste Beweis dafür, daß ein Lichtbogenkathodenfleck trotz seiner großen Geschwindigkeit auf der Kathodenfläche immer die geforderte hohe Temperatur hat. In einer früheren Arbeit[1]) hat er angegeben, daß die Temperatur des Kathodenflecks beim Quecksilberbogen in der Literatur mehrfach zu 2000° C geschätzt worden ist. Selbst hält er eine Temperatur von 3000° C nicht für unwahrscheinlich (S. 81) und führt Berechnungen für beide Temperaturen aus.

Dieser Ansicht muß entgegengehalten werden, daß keine Bestimmungen dieser Temperatur vorliegen. Als erster hat Stark[2]) behauptet, daß die Kathodenfläche eine Temperatur zu besitzen scheint, die bedeutend höher als der Siedepunkt des Quecksilbers ist. Er schreibt: „Wenn die glühende Basis bei ihrer unregelmäßigen Bewegung vor den Spalt kommt, schießt durch das Linienspektrum ein Streifen kontinuierliches Spektrum, wie sich besonders gut im Rot beobachten läßt. Dieses kontinuierliche Spektrum dürfen wir wohl darauf zurückführen, daß in der kathodischen Basis des Lichtbogens an Quecksilber das flüssige Quecksilber die Temperatur der Gelb- bis Weißglut besitzt." Diese Beschreibung paßt kaum auf eine höhere Temperatur als 1200° C, und daß eine so hohe Temperatur möglicherweise vorliegt, beruht in hohem Grade auf dem geringen Wärmeleitvermögen des Quecksilbers, das zwar mit der Temperatur wächst, bei 0° aber nur etwa $^1/_{40}$ von dem des Kupfers und Silbers ist. Es dürfte daher wenig glücklich gewählt sein, auf Grund der Verhältnisse beim Quecksilberbogen, wie es Herr Günther-Schulze tut, anzunehmen, daß bei den von mir untersuchten Bogen an den kathodischen Ansatzflächen eine hohe Temperatur herrscht.

Herr Günther-Schulze gibt an, daß nach den bisherigen Anschauungen eine Temperatur von der Größenordnung 3000° C bei Metallen und 2000° C bei Schwermetalloxyden für den Kathodenfleck eines Lichtbogens erforderlich ist. Die früher erwähnten Untersuchungen von Hagenbach und Langbein über die Temperaturverhältnisse an den Elektroden der Metallbogen zeigen aber, daß auch in einem gewöhnlichen Bogen eine so hohe Temperatur an der kathodischen Ansatzfläche nicht vorhanden ist.

Langbein hat Messungen an Bogen der Metalle Silber, Kupfer, Eisen, Nickel, Wolfram, Aluminium, Magnesium und Zink durchgeführt und bei den fünf ersten gefunden, daß der Bogen sowohl bei der Anode als auch bei der Kathode an geschmolzenen Metallkügelchen ansetzt,

[1]) A. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **11**, 74, 1922.
[2]) J. Stark, Phys. ZS. **5**, 750, 1904.

während bei den drei letzten Metallen die Elektroden sofort oxydiert werden.

Für die Temperatur des Kathodenflecks bei ungefähr 4 Amp. Stromstärke im Bogen erhielt er bei Eisen 2160° C, bei Nickel 2090° C und bei Wolfram 2725° C. Bei Silber und Kupfer hingegen war die Temperatur des Kathodenflecks zu niedrig, um durch das angewandte photometrische Verfahren bestimmt werden zu können, und da Bestimmungen bis auf etwa 1650° C herab möglich gewesen zu sein scheinen, dürfte die Temperatur des Kathodenflecks bei Silber und Kupfer unterhalb dieses Wertes liegen.

Hauptaufgabe der in meiner früheren Veröffentlichung angeführten spektroskopischen Untersuchung des rotierenden Bogens war, zu untersuchen, ob von der Kathode ein derartiges kontinuierliches Spektrum ausgesandt wird, das eine Folge eines intensiv glühenden Kathodenflecks wäre. Bei den am Silber- und Kupferbogen hauptsächlich mit ziemlich hohen Stromstärken ausgeführten Versuchen konnte ein solches Spektrum nicht beobachtet werden, was im Einklang mit den von Langbein gefundenen Resultaten zu stehen scheint.

Das erneute, eingehendere Studium des rotierenden Bogens hat einige neue Resultate über die Verhältnisse an den Elektroden gezeitigt. Durch Benutzung einer Spannung von 440 Volt statt wie früher 220 Volt und durch Ausdehnung der Versuche auch auf tiefere Drucke wurde es ermöglicht, die Versuchsbedingungen in einem größeren Gebiete zu variieren und unter anderem den Übergang zwischen Bogen und Glimmentladung zu studieren.

Die Vorgänge an der Anode scheinen anstandslos auf bekannte Verhältnisse zurückgeführt werden zu können. Bei der Beobachtung eines rotierenden Kupfer- oder Silberbogens, der zufolge der Rotation gleichzeitig um den ganzen Umkreis herum zwischen den zylindrischen Elektroden sichtbar ist, findet man bei ungefähr 2 Amp. Stromstärke, daß der größte Teil desselben jenes rote Licht aussendet, das für eine Glimmentladung in Luft bezeichnend ist. Dieses Licht erstreckt sich im allgemeinen bis zur Anode und man hat da also jene Bogenform, die Glimmbogen genannt wird. Von vereinzelten Punkten auf der Anodenfläche, die beim Abbilden auf den Spektroskopspalt ein kontinuierliches Spektrum geben, scheint Metalldampf auszugehen. Wenn der Bogen mit Hauffs Flavinplatten photographiert wird, wobei zur Absorption des violetten Lichts zwischen Kamera und Bogen eine Kaliumbichromatlösung eingeschoben ist, geben diese Punkte auf der Platte eine intensive Schwärzung und man kann auch wahrnehmen, wie sich von ihnen aus Metalldampf auf die Kathode zu ausbreitet. Es liegt also nicht immer

der gewöhnliche Glimmbogen vor, dieser geht vielmehr bisweilen für sehr kurze Zeit in jene Entladungsform über, die Hagenbach und Veillon[1]) als Form 2 bezeichnen. Cady[2]) ist der Ansicht, daß er als eine Form des gewöhnlichen Glimmbogens zu betrachten ist, die man erhält, wenn sich die anodische Ansatzfläche zusammenzieht, und zwar an Stellen, an denen sich Unebenheiten oder Spuren von Verunreinigungen auf der Elektrodenfläche befinden, und die hier vorliegenden Erscheinungen sprechen für eine solche Ansicht. Da die glühenden Punkte nach dem Neupolieren der Elektroden häufiger sind als später, nachdem sich zahlreiche zerstäubte Partikeln abgesetzt haben, scheinen hier hauptsächlich Unebenheiten der Fläche diese glühenden Punkte zu verursachen. Sie kommen an Silber zahlreicher als an Kupfer vor und treten bei den kleinsten Stromstärken, bei denen ein rotierender Bogen erzeugt wurde, äußerst selten auf.

Die Verhältnisse an der Kathode des rotierenden Bogens sind bedeutend schwerer wiederzugeben. Das rote Licht, das vom größten Teil des Bogens ausgesandt wird, erstreckt sich nicht bis zur Kathode, an der sich vielmehr zunächst eine bei größeren Stromstärken ziemlich gleichförmige Schicht befindet, die das Spektrum des Elektrodenmaterials aussendet. Man könnte erwarten, daß die Metalldämpfe von der kathodischen Ansatzfläche des Bogens erzeugt würden, die sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit um die zylindrischen Elektroden herum bewegt und nach den geläufigen Theorien eine sehr hohe Temperatur und in deren Gefolge eine lebhafte Vergasung des Elektrodenmaterials haben müßte.

Wenn man zu kleineren Stromstärken im Bogen geht, zeigt es sich, daß diese Vermutungen kaum richtig sein können. Der Metalldampf in der leuchtenden Schicht scheint hauptsächlich von einer großen Anzahl Punkten auf der Kathodenfläche, ähnlich denen auf der Anode, erzeugt zu werden. und man sieht, daß die Kathodenfläche kein zusammenhängendes leuchtendes Band darstellt, sondern daß sich stellenweise gut beobachtbare Unterbrechungen vorfinden, die auch auf den photographischen Aufnahmen in Erscheinung treten. Obwohl der Bogen während der Belichtung zehn- bis zwanzigmal rotiert hat, findet man im Gebilde der Kathodenflächen Stellen, von denen keine Strahlung sichtbar ist.

Bei Beschreibung des Glimmbogens bei Nickel hat Frey[3]) angegeben, daß bei einem Elektrodenabstand von weniger als 5 mm der Bogen an der Kathode nicht in einer Spitze ansetzt, wie bei größeren Bogenlängen,

[1]) A. Hagenbach und H. Veillon, Phys. ZS. **11**, 833, 1910.
[2]) W. G. Cady, Phys. ZS. **14**, 296, 1913.
[3]) W. Frey, Ann. d. Phys. (4) **49**, 937, 1916.

sondern daß der in der Farbe des Metalldampfes leuchtende negative Bogenansatz eine bis 5 mm breite Fläche der Kathode überdeckt. Bei tiefen Drucken habe ich oftmals Gelegenheit gehabt, zu beobachten, wie die reine Glimmentladung in einen Glimmbogen vom oben beschriebenen Aussehen übergeht. Die ausgebreitete Kathodenfläche, die bei der Glimmentladung vorliegt, zieht sich beim Übergang zur Bogenentladung nicht zusammen und hat eine Größe von ungefähr 20 mm². Eine andere Veränderung tritt aber beim Übergang auf: bei der Bogenentladung sendet nämlich die zunächst an der Kathode befindliche Schicht das Spektrum des Kathodenmetalls aus, wobei jedoch die Fläche nicht gleichförmig leuchtet, sondern sich auf ihr eine ziemlich große Anzahl stärker hervortretende punktförmige Gebilde befinden, die oft Lage und Lichtstärke verändern. Die Kathodenfläche erhält dadurch ein Aussehen, welches an das von Frey für die Anode des Glimmbogens beschriebene zu erinnern scheint, wo sich auf der Anodenfläche eine große Anzahl leuchtender Punkte befinden. Viele Beobachtungen sprechen dafür, daß die Kathodenfläche des rotierenden Bogens bei geringer Stromstärke größer ist als bei hohen Stromstärken und daß sie, besonders bei Stromstärken unterhalb 2 Amp., weitaus jene Werte überschreitet, die man nach den Bestimmungen der Größe des Kathodenflecks erwarten sollte, welche unter anderem den obigen Temperaturberechnungen zugrunde gelegt sind. Die Ansatzfläche scheint also immer eine größere Anzahl jener Punkte zu enthalten, an denen eine kräftigere Zerstäubung des Elektrodenmaterials stattfindet, da keine größeren Lücken, frei von solchen Punkten, vorzukommen scheinen.

In meiner früheren Arbeit[1]) erwähnte ich, daß die der Kathode des rotierenden Bogens anliegenden Schichten ein etwas kräftigeres kontinuierliches Spektrum aussenden als die übrigen Teile des Bogens. Dieses kontinuierliche Spektrum, das hauptsächlich in dem langwelligen Teile bis einschließlich Gelb beobachtet wurde, ist oben mit dem von einem Glühlampendraht erhaltenen verglichen worden. Die Intensität dieses Spektrums bei der rotierenden Bogenentladung und einer Spaltbreite von ungefähr 0,5 mm ist annähernd ebenso groß wie die, welche man bei gleicher Spaltbreite und mit auch sonst gleicher Versuchsanordnung dann erhält, wenn die Bogenentladung in eine rotierende Glimmentladung übergeht. Das im letzteren Falle erhaltene Spektrum ist aber nur scheinbar kontinuierlich. Beim Verkleinern der Spaltbreite findet man, daß das

[1]) H. Stolt, ZS. f. Phys. **26**, 95, 1924.

scheinbar ohne sichtbare Unterbrechung von Rot bis Blau kontinuierliche Spektrum in das an der Kathode einer Glimmentladung vorhandene Bandenspektrum aufgelöst wird. Das beim rotierenden Bogen beobachtete Spektrum läßt sich hingegen nicht in ein derartiges Bandenspektrum auflösen.

Als Ursachen, die zur Entstehung des kontinuierlichen Spektrums beim rotierenden Bogen beitragen, können in erster Linie folgende Möglichkeiten in Frage kommen.

Der Kathodenfall wird durch eine positive Raumladung vor der Kathode verursacht, und zufolge dieser Raumladung muß auch hier eine lebhaftere Rekombination als in den übrigen Teilen des Bogens stattfinden. Bei dieser Rekombination muß außer dem Bogenspektrum des Metalls auch eine kontinuierliche Strahlung ausgesandt werden. Auch bei der Neutralisation der positiven Ionen an der Kathode muß vielleicht eine solche Strahlung erhalten werden. Es wäre denkbar, daß diese beiden Erscheinungen allein das an der Kathode beobachtete kontinuierliche Spektrum zu erklären vermögen. Man wird aber wohl auch damit rechnen müssen, daß jene Stellen, an denen eine lebhafte Zerstäubung stattfindet, eine so hohe Temperatur besitzen, daß sie zur Erzeugung des kontinuierlichen Spektrums beitragen. Diese Annahme findet aber keine Stütze in den photographischen Aufnahmen, auf welchen man zwar eine intensive Schwärzung durch die oben erwähnten Punkte auf der Anode, an denen eine lebhafte Zerstäubung stattfindet, erhält, während entsprechende Punkte auf der Kathode nicht sichtbar werden. Hieraus ergibt sich, daß, wenn von gewissen Stellen auf der Kathodenfläche kontinuierliches Licht ausgesandt wird, dieses hauptsächlich den langwelligen Teilen des Spektrums anzugehören scheint und auf den angewandten photographischen Platten eine Schwärzung gibt, die hinter der zurückbleibt, welche das Linienspektrum des Elektrodendampfes nach Absorption des kurzwelligen Lichtes durch die Kaliumbichromatlösung zwischen Kamera und Bogen hervorruft.

Untersuchungen über die Veränderungen der Stromstärke beim rotierenden Bogen, die mit dem Siemens-Blondelschen Oszillographen ausgeführt wurden, scheinen die hier gegebene Deutung der Verhältnisse zu stützen.

Bei einer Stromstärke von 2 Amp. und höher ist die Stromkurve immer ungleichmäßig und zeigt spitze Abweichungen fast ausschließlich nach höheren Stromstärken. Die Veränderungen können mit großer Gewißheit auf den Übergang zwischen gewöhnlichem Glimmbogen und jener Bogenform zurückgeführt werden, die dann auftritt, wenn die anodische Ansatzfläche ganz oder teilweise aus einer Stelle besteht, an

der lebhafte Zerstäubung stattfindet. Bei geringen Stromstärken, bei denen derartige Gebilde an der Anode nicht sichtbar sind, bleiben auch diese Abweichungen auf der Stromkurve aus, sie verläuft nahezu gleichmäßig und hat nur kleine, schwache Ausbiegungen. Dieser Verlauf entspricht keineswegs den Erwartungen, die man auf Grund des Aussehens des Bogens an der Kathode haben könnte, und ist ein weiterer Beleg für die Annahme, daß eine ziemlich große kathodische Ansatzfläche vorhanden ist. Außerdem ist dieser Verlauf mit einer sprungweisen Bewegung des Kathodenflecks, wie sie Herr Günther-Schulze wahrscheinlich findet, keineswegs in Einklang zu bringen. In jenen Fällen, in denen ein Wechsel zwischen Bogen- und Glimmentladung stattfindet, hat man Gelegenheit, den scharfen Übergängen zu folgen. Bisweilen kommt es vor, daß eine Bogenentladung in eine Glimmentladung und diese augenblicklich wieder in eine Bogenentladung übergeht.

Es scheinen also starke Gründe für die in meiner früheren Veröffentlichung ausgesprochene Vermutung vorzuliegen, daß ein Lichtbogen auch dann möglich ist, wenn die kathodische Ansatzfläche nicht die von den geläufigen Theorien als erforderlich angesehene hohe Temperatur hat.

Unter den vorliegenden Umständen erhebt sich die Frage, wodurch der Übergang zwischen Glimm- und Bogenentladung verursacht wird und wie man sich die Elektronenauslösung von der Bogenkathode vorstellen soll.

Mit dem ersten Teil der Frage hat sich Lehmann[1]) zu einem Zeitpunkt befaßt, in dem die derzeitigen Theorien des Verlaufes im Bogen noch nicht aufgestellt waren. Er studierte den Übergang der Glimmentladung in die Bogenentladung sowohl bei der Anode als auch bei der Kathode und gab als Ursache desselben die Entstehung der Metalldampfbüschel und den geringen Wert des Entladungspotentialgefälles in letzteren an. Wenn die Wärmeentwicklung nicht mehr zureicht, die zur Aufrechterhaltung des Metalldampfbüschels nötige Dampfmenge zu liefern, muß die Bogenentladung unter Ansteigen der Spannung in Gasentladung übergehen. Er betrachtet also das Vorhandensein von Metalldampfbüscheln als notwendige Voraussetzung für den Bogen. Meinerseits bin ich der Ansicht, daß hierbei nicht so sehr diese Gebilde an sich, als vielmehr der von ihnen erzeugte Metalldampf von Bedeutung ist, da er eine notwendige Bedingung des geringen Kathodenfalls bei der Bogenentladung und möglicherweise auch der Elektronenauslösung von der Kathode zu sein scheint.

---

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **55**, 361, 1895.

J. J. Thomson[1]) hat vor kurzem die Theorie der elektrischen Entladung bei sehr tiefen Drucken behandelt und dabei unter anderem die Unwahrscheinlichkeit der Annahme dargetan, daß die positiven Ionen direkt durch Stoß die Elektronen frei machen, ob nun der Stoß gegen die Gasmoleküle oder gegen die Elektroden stattfindet. Er nimmt an, daß die positiven Ionen an der Kathode bei ihrer Neutralisation eine gewisse Strahlung emittieren und daß diese Strahlung dann auf die Kathode fällt, wo sie eine photoelektrische Auslösung der Elektronen bewirkt. Da der photoelektrische Effekt, der zur Ionisation von Metallen nötig ist, bedeutend geringer ist als der zur Ionisation der meisten Gase, hält er eine derartige Elektronenauslösung immer für möglich.

Man muß sich denken können, daß auch an der Kathode der Bogenentladung eine lichtelektrische Erzeugung der Elektronen möglich ist[2]). Da in der Nähe der Kathode Metalldampf immer reichlich vorhanden zu sein scheint, werden die einfallenden positiven Ionen größtenteils aus Ionen des Kathodenmetalls bestehen. Die für den Metalldampf charakteristische Strahlung wird also in den der Kathode anliegenden Schichten und unmittelbar an der Kathode reichlich erzeugt.

Kirchner[3]) hat vor kurzem gezeigt, daß sich bei den Metallen die langwellige Erregungsgrenze des Photoeffekts, die Maximalenergie der ausgelösten Elektronen sowie die Lage des Maximums des selektiven Photoeffekts zahlenmäßig aus Ionisations- und Resonanzspannung des Metalldampfs berechnen lassen. Um dieses Ergebnis zu erhalten, muß man annehmen, daß an der äußersten Oberfläche des Metalls Atome vorhanden sind, die, nicht im Kristallgitter gebunden, sich elektrisch wie Dampfatome verhalten.

Bei der Kathode des Lichtbogens scheinen die einfallenden positiven Ionen teils durch Stöße, teils durch Wärmeerzeugung die Auflockerung des Raumgitters des Metalls zu befördern und teils auch an sich die Anzahl elektrisch freier Atome an der Metalloberfläche zu erhöhen, und unter diesen Verhältnissen scheint es möglich, daß die vorhandene Strahlung lichtelektrisch durch stufenweise Ionisation die für die Bogenentladung notwendigen Elektronen größtenteils erzeugt.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1924.

---

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **48**, 1, 1924.

[2]) Diese Möglichkeit ist auch von E. Bräuer (Ann. d. Phys. (4) **60**, 95, 1919) angegeben; er glaubt doch, daß die meisten Elektronen durch aufprallende positive Ionen erzeugt werden.

[3]) F. Kirchner, Phys. ZS. **15**, 303, 1924.

Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus [1].

Von **Ernst Ising** in Hamburg.

(Eingegangen am 9. Dezember 1924.)

Es wird im wesentlichen das thermische Verhalten eines linearen, aus Elementarmagneten bestehenden Körpers untersucht, wobei im Gegensatz zur Weissschen Theorie des Ferromagnetismus kein molekulares Feld, sondern nur eine (nicht magnetische) Wechselwirkung benachbarter Elementarmagnete angenommen wird. Es wird gezeigt, daß ein solches Modell noch keine ferromagnetischen Eigenschaften besitzt und diese Aussage auch auf das dreidimensionale Modell ausgedehnt.

1. Annahmen. Die Erklärung, die P. Weiss [2]) für den Ferromagnetismus gegeben hat, ist zwar formal befriedigend, doch läßt sie besonders die Frage nach einer physikalischen Erklärung der Hypothese des molekularen Feldes offen. Nach dieser Theorie wirkt auf jeden Elementarmagneten, abgesehen von dem äußeren Magnetfeld, ein inneres Feld, das der jeweiligen Magnetisierungsintensität proportional ist. Es liegt nahe, für die Wirkungen der einzelnen Elemente (= Elementarmagnete) elektrische Dipolwirkungen anzusetzen. Dann ergäben sich aber durch Summation der sehr langsam abnehmenden Dipolfelder sehr beträchtliche elektrische Feldstärken, die durch die Leitfähigkeit des Materials zerstört würden. Im Gegensatz zu P. Weiss nehmen wir daher an, daß die Kräfte, die die Elemente aufeinander ausüben, mit der Entfernung rasch abklingen, so daß in erster Näherung sich nur benachbarte Atome beeinflussen.

Zweitens setzen wir an, daß die Elemente nur wenige der Kristallstruktur entsprechende, energetisch ausgezeichnete Orientierungen einnehmen. Infolge der Wärmebewegung gehen die Elemente aus einer möglichen Lage in eine andere über. Wir setzen an, daß die innere Energie am kleinsten ist, wenn alle Elemente gleichgerichtet sind. Diese Annahmen sind im wesentlichen zuerst von W. Lenz [3]) aufgestellt und näher begründet worden.

2. Die einfache lineare Kette. Die gemachten Voraussetzungen wollen wir auf ein möglichst einfaches Modell anwenden. Wir berechnen das mittlere Moment $\mathfrak{J}$ eines linearen Magneten, bestehend aus n Elementen. Jedes dieser n Elemente soll nur die zwei Stellungen einnehmen können,

---

[1]) Auszug aus der Hamburger Dissertation.

[2]) P. Weiss, Journ. de phys. (4) **6**, 661, 1907, und Phys. ZS. **9**, 358, 1908.

[3]) W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 613, 1920.

bei denen sein Moment m in die Anordnungsrichtung der Kette weist. Die beiden möglichen Richtungen unterscheiden wir durch die Bezeichnungen positiv und negativ; wir sprechen kurz von positiven und negativen Elementen.

Zur Berechnung von $\Im$ betrachten wir eine Anordnung der Kette mit ν_1 positiven und ν_2 negativen Elementen, wo also

$$\nu_1 + \nu_2 = n. \tag{1}$$

An s Stellen seien negative Elemente zwischen den positiven eingebettet, d. h. an jeder dieser s Stellen befindet sich eine in sich zusammenhängende Gruppe negativer Elemente. Für $s = 3$ haben wir z. B.

$$+ + \underline{- -} + \underline{- - - -} + + + \underline{-} + + - - -$$

Die Kette beginne links mit einem positiven Element und je nachdem, ob sie rechts mit einem negativen oder positiven Element endet, nehme eine Größe δ die Werte 1 oder 0 an. Im obigen Beispiel ist $\delta = 1$. Die negativen Elemente sind also im ganzen auf $(s + \delta)$ Stellen verteilt.

Bei der jetzt vorzunehmenden Abzählung kommt es zunächst einmal nicht darauf an, wieviel negative Elemente jede der $(s + \delta)$ Gruppen enthält, sondern nur auf die Größe s selbst, die Anzahl der Lücken zwischen den positiven Elementen. Diese s Lücken kann man auf $\binom{\nu_1 - 1}{s}$ Arten auswählen. Bei jeder Auswahl lassen sich dann die ν_2 negativen Elemente auf $\binom{\nu_2 - 1}{s + \delta - 1}$[1]) Arten auf $(s + \delta)$ Stellen verteilen. Insgesamt ergibt das Produkt

$$\binom{\nu_1 - 1}{s} \cdot \binom{\nu_2 - 1}{s + \delta - 1} \tag{2}$$

die Anzahl der oben beschriebenen Anordnungen. Die Anzahl der entsprechenden links mit einem negativen Element beginnenden Anordnungen erhält man, wenn man in (2) ν_1 und ν_2 vertauscht; sie ist also

$$\binom{\nu_2 - 1}{s} \binom{\nu_1 - 1}{s + \delta - 1}. \tag{2'}$$

---

[1]) Daß man eine Anzahl von m Dingen auf $\binom{m-1}{r-1}$ Arten auf r Stellen verteilen oder, was auf dasselbe hinauskommt, m so oft als Summe von r ganzen Zahlen darstellen kann, sieht man, wenn man m in der Form $1 + 1 + \cdots + 1$ darstellt und $(r - 1)$ von den $(m - 1)$ Pluszeichen ausklammert. Das geht gerade $\binom{m-1}{r-1}$ mal. Z. B. haben wir für $m = 5$ und $r = 2$

$$5 = (1) + (1 + 1 + 1 + 1) = (1 + 1) + (1 + 1 + 1)$$
$$= (1 + 1 + 1) + (1 + 1) = (1 + 1 + 1 + 1) + (1).$$

Wir setzen fest, daß die innere Energie verschwindet, wenn alle Elemente gleichgerichtet sind. Stoßen aber, wie es bei den oben betrachteten Anordnungen der Fall ist, an $(2s + \delta)$ Stellen (nämlich den $2s$ Grenzen der Lücken und der Grenze der Restgruppe am rechten Ende) gleichnamige Pole benachbarter Elemente (d. h. in obiger Bezeichnungsweise positive und negative Elemente) zusammen, so besitze eine solche Anordnung die innere Energie

$$(2s + \delta) \cdot \varepsilon. \quad (\varepsilon \geq 0).$$

Da das Moment unserer Anordnungen

$$(\nu_1 - \nu_2)\,\mathfrak{m} \tag{3}$$

ist, so ist ihre Gesamtenergie in einem äußeren Magnetfeld $\mathfrak{H}$

$$(2s + \delta)\,\varepsilon + (\nu_2 - \nu_1)\,(\mathfrak{m}\mathfrak{H}). \tag{3'}$$

Wir setzen zur Abkürzung

$$\alpha = \frac{(\mathfrak{m}\mathfrak{H})}{kT}, \tag{4}$$

wo $k = 1.37 \cdot 10^{-16}$ die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur bezeichnen, und ermitteln zunächst zur Berechnung des mittleren Moments $\mathfrak{J}$ mittels (2), (2'), (3') und (4) die Zustandssumme

$$Z = \sum \left[\binom{\nu_1 - 1}{s} \binom{\nu_2 - 1}{s + \delta - 1} + \binom{\nu_2 - 1}{s} \binom{\nu_1 - 1}{s + \delta - 1} \right] e^{-(2s+\delta)\frac{\varepsilon}{kT} + (\nu_1 - \nu_2)\cdot\alpha}. \tag{5}$$

Da sich bei der Ableitung von Z nach α jedes Glied mit $(\nu_1 - \nu_2)$, also bis auf den Faktor $\mathfrak{m}$ mit dem zugehörigen Moment (3) multipliziert, kann das mittlere Moment in der Form

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{m} \frac{\partial}{\partial \alpha} \log Z \tag{6}$$

gewonnen werden. In Gleichung (5) ist über ν_1 und ν_2 mit der Nebenbedingung (1), über s von 0 bis ∞ — für zu große Werte von s verschwinden die Binomialkoeffizienten — und über $\delta = 0, 1$ zu summieren.

Diese Summationen lassen sich leicht ausführen, wenn man die Zustandssumme $Z(n)$ als Funktion von n betrachtet und die Nebenbedingung (1) dadurch beseitigt, daß man mittels einer willkürlichen mathematischen Hilfsvariablen x

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} Z(n)\, x^n \tag{7}$$

bildet, wo n in Z die Bedeutung $\nu_1 + \nu_2$ hat. Die Berechnung von $F(x)$ kommt darauf hinaus, daß man über ν_1 und ν_2 unabhängig voneinander von 0 bis ∞ summiert, was sich mittels des binomischen Satzes ohne Schwierigkeiten ausführen läßt. Ist das geschehen, so haben wir nur noch eine geometrische Reihe vor uns, deren Summation

$$F(x) = \frac{2x\left[\mathfrak{Cof}\,\alpha - \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)x\right]}{1 - (2\,\mathfrak{Cof}\,\alpha)\,x + \left(1 - e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}\right)x^2}$$

liefert. Entwickelt man diesen geschlossenen Ausdruck für $F(x)$ mittels Partialbruchzerlegung wieder nach Potenzen von x, so findet man als Koeffizienten von x^n

$$Z(n) = c_1\left(\mathfrak{Cof}\,\alpha + \sqrt{\mathfrak{Sin}^2\alpha + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}}\right)^n + c_2\left(\mathfrak{Cof}\,\alpha - \sqrt{\mathfrak{Sin}^2\alpha + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}}\right)^n.$$

c_1 und c_2 sind hier zur Abkürzung gesetzt für zwei Faktoren, die im folgenden keine Rolle spielen; c_1 ist für alle Werte von α von der Größenordnung 1. Man kann in Z das Glied mit $\left(\mathfrak{Cof}\,\alpha - \sqrt{\mathfrak{Sin}^2\alpha + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}}\right)$ vernachlässigen, da diese Größe stets < 1 ist, während

$$\left(\mathfrak{Cof}\,\alpha + \sqrt{\mathfrak{Sin}^2\alpha + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}}\right) > 1$$

ist, und da n eine sehr große Zahl ist. Da man den Beitrag von c_1 bei $\frac{\mathfrak{d}}{\mathfrak{d}\alpha}\log Z$ wegen $n \gg 1$ vernachlässigen kann, so findet man gemäß Gl. (6)

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{m} \cdot n \cdot \frac{\mathfrak{Sin}\,\alpha}{\sqrt{\mathfrak{Sin}^2\alpha + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}}}. \tag{8}$$

Diese Funktion verschwindet für $\mathfrak{H} = 0$, d. h. $\alpha = 0$; wir finden also keine Hysteresiserscheinungen und keine spontane Magnetisierung. Eine Vergrößerung von ε bewirkt nur eine Änderung der Kurvenform derart, daß die Sättigung schneller und vollständiger erreicht wird.

Für dieses Verhalten könnten zwei Gründe in Frage kommen. Wenn man sich nämlich für $\mathfrak{H} = 0$ die Wahrscheinlichkeiten als Funktion des Moments $\mathfrak{M}$ aufträgt, so hat diese Kurve entweder zwei gleiche zu $\mathfrak{M} = 0$ symmetrisch gelegene, vermutlich sehr steile Maxima oder nur ein einziges, und zwar aus Symmetriegründen bei $\mathfrak{M} = 0$. Aus dem

Ergebnis $\mathfrak{J} = 0$ der Mittelung kann man, wenn die Kurve der Wahrscheinlichkeiten zwei Maxima hat, nicht notwendig folgern, daß das zu beobachtende mittlere Moment verschwindet. Es wäre vielmehr denkbar, daß der Zustand des Magnets jeweils für längere, gegenüber der Beobachtungsdauer große Zeiten, um eines der beiden einander entgegengesetzt gleichen, wahrscheinlichsten Momente schwankt und dadurch spontane Magnetisierung beobachtet würde. Leider zeigt eine einfache Rechnung, daß die Wahrscheinlichkeiten nur ein einziges Maximum haben. Der größere Energieaufwand des unmagnetischen Zustands wird also durch seine außerordentlich große Komplexibilität kompensiert.

Wie eine analoge Untersuchung[1]) zeigt, ändert sich an dem Ergebnis $\mathfrak{J} = 0$ für $\mathfrak{H} = 0$ nichts, wenn wir für die Elemente neben der positiven und negativen Stellung weitere dazu senkrechte Orientierungen zulassen, oder wenn wir die gegenseitige Wirkung zweitbenachbarter Elemente berücksichtigen.

3. Das räumliche Modell. Auch bei einem räumlichen Modell, das den oben aufgestellten Annahmen genügt, gelangt man nicht zu einem anderen Ergebnis. Wir können in einem idealisierten Grenzfall das Resultat ohne weiteres angeben. Wir denken uns den räumlichen ferromagnetischen Kristall aus n_1 regelmäßig angeordneten Ketten aufgebaut, wie wir sie oben betrachteten. Jedes Element kann wieder nur die beiden Orientierungen einnehmen, bei denen sein Moment in die Ausdehnungsrichtung seiner Kette weist. Dagegen sollen die dazu senkrechten Stellungen des Moments zuviel Energie erfordern, um realisiert zu werden. Diese Annahme kann für die von uns betrachtete Magnetisierungsintensität in Längsrichtung der Ketten nur günstig sein[2]). Wir setzen wieder fest, daß die innere Energie verschwindet, wenn alle Elemente gleichgerichtet sind. Stoßen an einer Stelle innerhalb des Kristalls gleichnamige Pole benachbarter Elemente ein und derselben Kette zusammen, so besitze der Kristall wie früher die Energie ε. Überdies enthalte er jedesmal die Energie $\bar{\varepsilon}$, wenn irgendwo zwei nebeneinander liegende Elemente benachbarter Ketten entgegengesetzt gerichtet sind. In unserem idealisierten Grenzfall sei nun die Energie $\bar{\varepsilon}$ so groß, daß niemals zwei nebeneinander liegende benachbarte Elemente entgegengesetzt gerichtet sind, d. h. aber, es findet nur ein schichtweises Umklappen der Elemente statt. Wir haben es praktisch wieder mit einer einfachen

[1]) Vgl. das Original.

[2]) Man denke an das Verhalten des von P. Weiss (l. c.) untersuchten Pyrrhotins.

linearen Kette zu tun, deren Elemente jetzt diese Schichten sind. Dementsprechend haben wir in den früheren Rechnungen

$$\mathfrak{m} \quad \text{durch} \quad n_1 \cdot \mathfrak{m}$$

und

$$\varepsilon \quad \text{durch} \quad n_1 \varepsilon$$

zu ersetzen. Wir finden daher in unserem Grenzfall

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{m} \cdot n_1 \cdot n \cdot \frac{\mathfrak{Sin}(n_1 \alpha)}{\sqrt{\mathfrak{Sin}^2(n_1 \alpha) + e^{-2n_1 \frac{\varepsilon}{kT}}}}. \tag{9}$$

Obwohl wir hier ein günstigeres Ergebnis erwarten mußten als bei einem allgemeineren räumlichen Modell, so stellen wir doch auch hier ein Verschwinden von $\mathfrak{J}$ mit $\mathfrak{H}$ fest.

Es entsteht also mit dem hier gewählten Modell, dessen wesentlicher Zug die Beschränkung der Wechselwirkung auf diejenige benachbarter Elemente ist, kein Ferromagnetismus. Trotzdem dürfte die vorliegende Untersuchung für das Problem des Ferromagnetismus von einem gewissen Interesse sein, da man mit der Annahme sehr langsam abklingender (elektrischer) Wechselwirkungskräfte auf die große Schwierigkeit stößt, daß in einem elektrischen Leiter beträchtliche elektrische Feldstärken bestehen müßten.

Herrn Prof. Dr. W. Lenz möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, das er ihr entgegengebracht hat, meinen besten Dank aussprechen.

Hamburg, 8. Dezember 1924.

Über photographische und ionometrische Intensitätsmessungen an Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge.

Von **R. Berthold** und **R. Glocker** in Stuttgart.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1924.)

Das Verhältnis der photographischen Wirkung zur ionisierenden Wirkung wird für homogene Röntgenstrahlen von 2,0 bis 0,14 Å bestimmt.

Im Vergleich zu anderen Zweigen der Röntgenphysik hat die Messung der Röntgenstrahlen in den letzten Jahren wenig Fortschritte gemacht. Selbst bei den wichtigsten Methoden ist die Aufgabe, die Intensitäten homogener Strahlen verschiedener Wellenlängen zu messen, zurzeit im wesentlichen ungelöst [1]). Es ist nicht einmal möglich, die mit der einen Methode erhaltenen Werte für Strahlungsintensitäten verschiedener Wellenlänge mit den Ergebnissen einer anderen Methode zu vergleichen. Dieser Umstand hat sich schon in mannigfacher Hinsicht, so z. B. auf dem Gebiet der Röntgenspektroskopie, als sehr hemmend erwiesen.

Eine solche Vergleichbarkeit der Resultate für die zwei gebräuchlichsten Intensitätsmethoden, die photographische Platte und die Ionisationskammer, zu schaffen, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. Wohl sind schon von Barkla und Martyn [2]) 1913, als das Schwärzungsgesetz der Röntgenstrahlen noch nicht bekannt war, Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Schwärzung und Ionisation angestellt worden; aber das Ergebnis ist in zweifacher Weise getrübt: Bei der benutzten Anordnung rührte die Ionisation nicht bloß von der bestrahlten Luft, sondern auch von der sekundär ausgelösten Wandstrahlung her. Ferner war die angewandte Röntgenstrahlung nicht streng homogen (Eigenstrahlung verschiedener Elemente), was sich besonders beim Übergang über die Absorptionsbandkanten des Broms und des Silbers störend bemerkbar macht.

Die Voraussetzung, daß bei konstanter Wellenlänge die Beziehung zwischen Strahlungsintensität und beobachteter Wirkung (Sättigungsstrom bzw. Schwärzung der photographischen Platte) bekannt ist, ist für beide

[1]) Der Zusammenhang zwischen Ionisation und bolometrischer Wirkung wurde kürzlich in dem Spektralgebiet von $\lambda = 0{,}15$ bis $0{,}55$ Å von Grebe und Kriegesmann (ZS. f. Phys. **28**, 91, 1924) untersucht.

[2]) Phil. Mag. **25**, 299, 1913.

Methoden erfüllt. Während bei der Ionisation eine direkte Proportionalität besteht, ist durch besondere Untersuchungen[1]) bei der photographischen Platte die Beziehung

$$S = f(J)$$

(S Schwärzung der Platte, J auffallende Strahlungsintensität) ermittelt worden. Es bedeutet eine nicht vorherzusehende Vereinfachung des Meßproblems, daß die Form der Funktion f für die verschiedenen Wellenlängen dieselbe ist.

Für die Versuchsanordnung war der Gesichtspunkt ausschlaggebend, zur Vermeidung von Fehlern infolge einer Inkonstanz der Röntgenröhre Ionisationskammer und photographische Platte gleichzeitig zu exponieren. Zur Homogenisierung der Strahlen, die von einer Ionenröhre mit auswechselbarer Antikathode erzeugt wurden, dienten Filter aus solchen Elementen, daß ihre K-Absorptionsbandkante zwischen der K_α- und K_β-Linie der Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials lag.

Die notwendige Dicke der Filter und die günstigste Erregungsspannung wurde auf Grund spektrographischer Aufnahmen ermittelt. Auch gab die Verschiedenheit der Intensitätszunahme des Linienspektrums und des kontinuierlichen Spektrums bei Erhöhung der Spannung eine Möglichkeit, die Homogenität der Strahlung in folgender Weise zu kontrollieren:

Es wurde durch eine Ionisationsmessung der durch das Filter hindurchgehenden Strahlung festgestellt, in welchem Spannungsbereich die Intensität bei einer Änderung der an der Röhre liegenden Spannung, deren Scheitelwert V spektrographisch ermittelt wurde, eine Proportionalität mit

$$V^2 - V_0^2$$

[Gesetz von Wooten[2]) über die Linienintensität] zeigte, wobei V_0 die zur Erregung der betreffenden Linie erforderliche Mindestspannung bedeutet. Bei Silberstrahlung ergab sich z. B. eine strenge Proportionalität bis zur Spannung $2\,V_0$, womit bewiesen ist, daß im Spannungsbereich V_0 bis $2\,V_0$ die Intensität der K_α-Linie (α-Dublett) den weitaus überragenden Anteil an der Intensität der durch das Filter dringenden Strahlung darstellt.

Als Ionisationskammer diente ein nach den Angaben von Holthusen[3]) verfertigtes zylindrisches Blechgefäß von 27 cm Länge und 12,5 cm Radius mit axialer Stiftelektrode, sowie eine von Siemens und

[1]) Koch und Friedrich, Ann. d. Phys. **45**, 399, 1914. Glocker und Traub, Phys. ZS. **22**, 345, 1921. Bouwers, ebenda **14**, 374, 1923.

[2]) Phys. Rev. **13**, 71, 1919.

[3]) Fortschr. auf d. Geb. d. Röntgenstr. **26**, 211, 1919.

Halske freundlicherweise zur Verfügung gestellte Druckluftkammer [wirksame Länge 11 cm, Radius 6,5 cm] [1]) mit 6 Atm. Innendruck. Die Kammerdimensionen waren so gewählt, daß die Ionisierungswirkung der sekundär ausgelösten Elektronen selbst bei den härtesten angewandten Röntgenstrahlen bis auf 1 bis 2 Proz. ausgenutzt wurde. Da außerdem durch Anbringung entsprechender Blenden peinlichst die Entstehung von Wandstrahlungen vermieden wurde, so ist der Ionisationsstrom ausschließlich das Ergebnis einer Luftionisation.

Über die näheren Einzelheiten der Messung und über die Fehlerdiskussion wird an anderer Stelle [2]) ausführlich berichtet werden.

Das Ergebnis der Messungen

$$\frac{S}{J} = F(\lambda) = f(\nu)$$

(S Schwärzung der photographischen Platte, J Sättigungsstrom der Ionisationskammer) läßt sich in besonders einfacher Form darstellen,

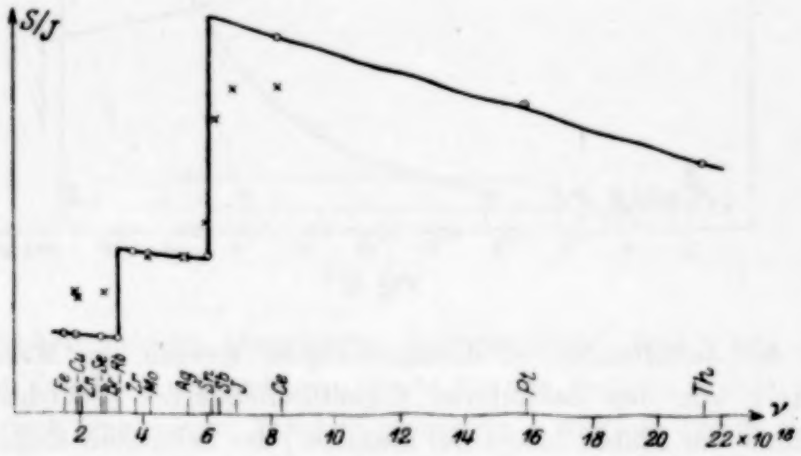


Fig. 1.

wenn die Frequenz ν anstatt der Wellenlänge λ als Variable gewählt wird. Wie die Fig. 1 zeigt, ergeben sich drei Gerade, die durch zwei Unstetigkeitsstellen (Absorptionsbandkante des Broms und des Silbers) voneinander getrennt sind. Bei gleicher auffallender Strahlungsintensität zeigt $\frac{S}{J}$ eine starke Abhängigkeit von der Frequenz. Verhalten sich z. B. die Intensitäten der zwei Wellenlängen $\lambda_1 = 1{,}93$ Å

[1]) Berg, Schwerdtfeger und Thaller, Wiss. Ver. aus dem Siemenskonzern **3**, 162, 1924; Behnken, ZS. f. techn. Phys. **5**, 3, 1924.

[2]) Berthold, Ann. d. Phys. 1925.

und $\lambda_g = 0{,}14$ Å bei Messung in einer Ionisationskammer wie 1 : 1, so beträgt ihre photographische Wirkung 1 : 5.

Die Messungen von Barkla-Martyn sind in Fig. 1 eingezeichnet: aus den in der Einleitung erwähnten Gründen werden die Sprünge zu klein gefunden.

Bei Verwendung der benutzten Plattensorte (Hauff-Röntgenplatte) und einer Ionisationskammer mit reiner Luftionisation von der angegebenen Länge, ist es an Hand der Fig. 1 ohne weiteres möglich, in dem Spektralbereich von 2,0 bis etwa 0,14 Å photographisch gemessene Intensitäten mit ionometrisch gemessenen zu vergleichen.

Durch die Berücksichtigung[1]) der Verschiedenheit der in dem Luftraum der Kammer bzw. in der Bromsilberschicht der Platte absorbierten

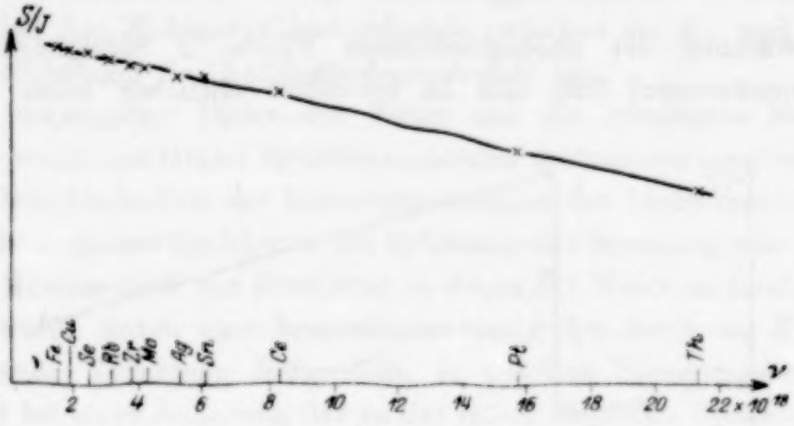


Fig. 2.

Anteile der auffallenden Strahlungsenergien werden die Meßergebnisse unabhängig von den besonderen Eigentümlichkeiten (Schichtdicke und Silbergehalt der Platte, Länge der Kammer) der benutzten Meßanordnung.

Die Abhängigkeit des Verhältnisses S/J von der Frequenz bei gleicher absorbierter Strahlungsenergie ist aus Fig. 2 zu ersehen. Die Beziehung ist eine überraschend einfache: eine Gerade ohne die früher beobachteten Unstetigkeitsstellen. Das völlige Verschwinden der beiden Unstetigkeitsstellen (Brom- und Silberabsorptionsbandkante) beweist, daß die beiden schon lange bekannten Empfindlichkeitssprünge der photographischen Emulsion einzig und allein durch das Mehr an absorbierter Energie verursacht werden.

Die Fig. 2 läßt erkennen, daß bei gleicher absorbierter Energie mit zunehmender Frequenz die Schwärzung im Ver-

[1]) Berthold, l. c.

hältnis zur Ionisationswirkung stärker abnimmt; doch ist der Gang nicht erheblich. Für zwei Wellenlängen mit dem Frequenzverhältnis 1 : 12 ändert sich S/J im Verhältnis 1 : 1,8. Die einfache Form der Kurve (Fig. 2) läßt erwarten, daß die Umsetzungskoeffizienten der Röntgenstrahlenenergie in Ionisierungsarbeit und photographisch wirksame Energie ganz ähnliche Gesetzmäßigkeiten in bezug auf die Wellenlängenabhängigkeit aufweisen. Über den Verlauf dieser Abhängigkeit läßt sich jedoch zunächst nichts weiter aussagen.

Dagegen ermöglichen die gewonnenen Meßergebnisse einen Vergleich der kürzlich veröffentlichten photographisch-bolometrischen Messungen von Bouwers[1]) und der ionometrisch-bolometrischen Messungen von Grebe und Kriegesmann[2]). Unter Umrechnung auf gleiche in der

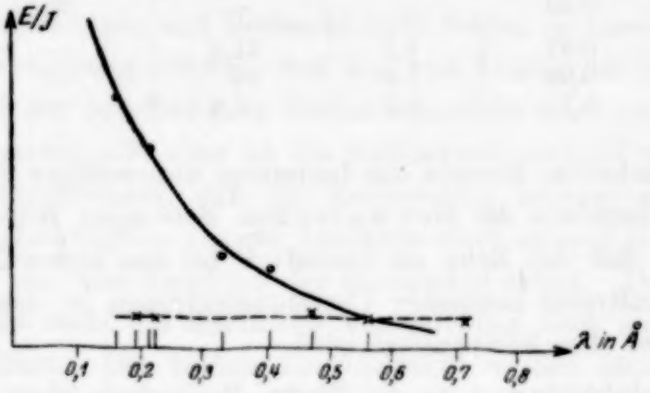


Fig. 3.

photographischen Schicht absorbierte Energie findet Bouwers die in Spalte 2 der Tabelle 1 angegebenen Werte für das Verhältnis Schwärzung zu bolometrisch gemessener Strahlungsenergie. Hieraus ergibt sich auf Grund der Kurve in Fig. 2 das Verhältnis bolometrische Strahlungsenergie zu Ionisation E/J. In Spalte 4 sind die direkt gemessenen Werte von Grebe und Kriegesmann enthalten. Bei der graphischen Darstellung in Fig. 3 wurde der Maßstab so gewählt, daß J/E in beiden Meßreihen gleiche Ordinatenhöhe für $\lambda = 0{,}56$ Å besitzt.

Wie man sieht, sind die Unterschiede zwischen den Messungen von Bouwers und von Grebe und Kriegesmann sehr groß. Nach Bouwers ist nahezu unabhängig von der Wellenlänge immer derselbe Energiebetrag zur Ionisierung erforderlich, während nach Grebe und Kriegesmann die kurzwelligen Stahlen viel mehr Energie zur Ioni-

[1]) Dissertation Utrecht, 1924.
[2]) l. c.

sation verbrauchen als die langwelligen, was von Grebe[1]) mit dem Auftreten zahlreicher langsamer Comptonelektronen erklärt wird. Ohne Berücksichtigung der Comptonelektronen hat man zu erwarten[2]), daß bei

Tabelle 1.

Wellenlänge $\lambda \cdot 10^8$ cm	$\frac{S}{E}$ (Bouwers)	$\frac{E}{J}$ (Bouwers) umgerechnet	$\frac{E}{J}$ (Grebe-Kriegesmann)
0,16	—	—	80
0,19	1	9,9	—
0,21	—	—	63
0,22	1,1	8,9	—
0,33	—	—	30
0,40	—	—	25
0,47	1,1	11,5	—
0,56	1,3	10	10
0,71	1,7	7,8	—

gleicher absorbierter Energie die Ionisation kurzwelliger Strahlen größer wird. Das Ergebnis der Bouwersschen Messungen würde dann so zu deuten sein, daß das Mehr an Ionisation bei den kurzwelligen Strahlen durch das Auftreten langsamer Comptonelektronen in dem untersuchten Spektralgebiet eben kompensiert wird.

Röntgenlaboratorium an der Techn. Hochschule Stuttgart.

[1]) ZS. f. Phys. **24**, 264, 1924.
[2]) Holthusen, Fortschr. auf d. Geb. d. Röntgenstr. **26**, 211, 1919.

Über den Einfluß der Lichtbrechung an Geisslerschen Röhren.

Von **E. Goldstein** in Berlin.

(Eingegangen am 29. Dezember 1924.)

In einem von beliebig hellen Entladungen durchsetzten Glasrohr kann das Entladungslicht völlig unsichtbar gemacht werden, während die von ihm im gleichen Rohrstück erregte Phosphoreszenz oder Fluoreszenz ungeschwächt sichtbar bleibt.

Vor längerer Zeit [1]) schon hatte ich eine Notiz über den im Titel genannten Gegenstand veröffentlicht. Es sei gestattet, noch einige ergänzende Bemerkungen und Beobachtungen folgen zu lassen. Ich hatte damals die Erscheinung erklärt, daß die vom Lichte der Entladung an der Innenwand der gewöhnlichen Entladungsgefäße erzeugte Fluoreszenz oder Phosphoreszenz scheinbar an die Außenwand versetzt wird, und ich hatte darauf hingewiesen, daß die Erscheinung benutzt werden kann, um das von Kanalstrahlen erregte Leuchten einer dünnen Gasschicht zu unterscheiden von dem Leuchten der Innenwand selbst. Denn das Gasleuchten erleidet nicht die scheinbare Verschiebung nach außen, die das Wandlicht erfährt. Die beiden Leuchteffekte werden also gleichzeitig beobachtet, erscheinen aber um eine gewisse Strecke — die Dicke der Gefäßwand — voneinander getrennt.

Man kann jedoch, z. B. bei den zumeist angewandten zylindrischen Gefäßen, das Leuchten des Gases für den Beobachter völlig eliminieren, während das Licht der Gefäßwand ganz ungeschwächt bleibt. Die Möglichkeit eines solchen Verfahrens ist dann besonders von Wert, wenn es sich nur um schwaches Leuchten der Wandung handelt, das sonst von dem Lichte der Gasentladung überglänzt wird. Es ist wohlbekannt, daß mechanische Vorrichtungen existieren, wie das Lenardsche Phosphoroskop, der Drehspiegel und ähnliche Apparate, in denen der erwähnte Zweck durch mehr oder weniger komplizierte Mittel wenigstens zum Teil erreicht wird. Die Anordnungen haben das Gemeinsame, daß von der Eigenschaft des Nachleuchtens beim Wandlicht Gebrauch gemacht und das Leuchten erst zu einer Zeit beobachtet wird, wo die Entladung

[1]) E. Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 4—12, 1902; Ann. d. Phys. (4) **8**, 94—102, 1902.

selbst schon erloschen ist. Von anderen Umständen abgesehen, sind diese Verfahren daher nur auf Wechselströme oder gleichgerichtete disruptive Entladungen beschränkt, bei denen genügend lange Pausen zwischen den einzelnen Entladungen existieren. Für die Influenzmaschine und für Hochspannungsbatterien sind die betreffenden Vorrichtungen also nicht verwendbar, natürlich auch dann nicht, wenn die Dauer des Nachleuchtens Null (Fluoreszenz) oder nur sehr kurz ist.

Das Mittel, die Gasentladung völlig unsichtbar zu machen, ohne das Leuchten der Wandung zu schwächen, besteht einfach darin, daß man die (z. B. zylindrische) Entladungsröhre in ein etwas weites Gefäß mit Wasser aufrecht oder mäßig geneigt einsenkt und nun von oben in vertikaler oder mäßig schräger Richtung auf die Wasserfläche sieht. In dem eingetauchten Teil ist die Entladung selbst dann völlig unsichtbar. Dagegen bleibt auch das schwächste von ihr in der Gefäßwand erregte Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzlicht unvermindert erkennbar.

Man kann auf diese Weise sogar das (Fluoreszenz- oder Phosphoreszenz-)Licht leicht sichtbar machen, das in Luft von hohem Druck an der Glaswand entsteht, wenn die Entladung den dünnen weißen Zickzackfunken liefert, und ebenso das Leuchten, das der Flaschenfunken bei hohem Druck veranlaßt. Für die direkte gewöhnliche Beobachtung ist dieses Licht ganz unwahrnehmbar, weil das Auge durch das grelle Entladungslicht geblendet wird. Das letztere wird durch die Einsenkung der Röhre völlig ausgelöscht, das Phosphoreszenzlicht kommt allein zur Geltung.

Man kann, wie ich bei anderer Gelegenheit erwähnte, das Leuchten der Wandung völlig beseitigen, indem man an die Innenwand ein beliebig dünnes Glimmerblättchen legt. Bei der obigen Anordnung (in Wasser eingesenkte Röhre) erscheint der mit Glimmer bekleidete Röhrenteil während des Entladungsdurchgangs völlig schwarz. — die Gasentladung leuchtet an dieser Stelle auch nicht hindurch, selbst nicht, wenn es sich um den grellen Flaschenfunken handelt.

Die in der vorliegenden Notiz beschriebene Erscheinung hängt, wie die in meiner gleichbetitelten ersten Mitteilung beschriebenen Phänomene mit der totalen Reflexion des Lichts zusammen. In allen physikalischen Lehrbüchern wird die Erscheinung beschrieben, daß ein in geneigter Lage unter Wasser gehaltenes leeres Glasrohr keine Lichtstrahlen eindringen läßt, sondern sie an der Grenze Glas Luft nach außen total zurückwirft. Dagegen ist mir ein Hinweis darauf, daß bei der gleichen Lage des Rohres auch aus seinem Innern kein Licht zum Auge des

Beobachters dringen kann, nicht erinnerlich. Die hier beschriebene Erscheinung folgt einfach aus dem Reziprozitätsgesetz für den Gang von Lichtstrahlen; ihre Nichterwähnung in den Lehrbüchern hängt wohl damit zusammen, daß eine direkte Lichtemission im Innern eines Glasrohres sonst gewöhnlich nicht auftritt. Der direkte Zusammenhang der Erscheinung mit der totalen Reflexion markiert sich auch unmittelbar dadurch, daß man, wenn die Versuche bei gedämpftem Tageslicht (statt im Finstern) angestellt werden, — sehr deutlich erkennt, daß das Auslöschen des innern Entladungslichtes genau bis zu der Stelle des Rohres reicht, bis zu welcher auch die totale Reflexion des Tageslichtes bemerkbar ist.

Berlin-Schöneberg, Phys. Lab. d. Univ. Sternwarte, 26. Dez. 1924.

Die Kristallstruktur einiger binärer Carbide und Nitride.

Von **Karl Becker** und **Fritz Ebert** in Berlin.

(Eingegangen am 4. Januar 1925.)

Es werden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren TiC, TiN, VC, VN, ScN, ZrC, ZrN, NbC, NbN, TaC, TaN, MoC und WC untersucht. TiC, TiN, VC, VN, ScN, ZrC, ZrN, NbC, NbN und TaC besitzen Steinsalzstruktur. Die Gitterpunkte werden von neutralen Atomen, nicht von dreifach geladenen Ionen eingenommen. TaN scheint aus einer festen Lösung von N_2 in Ta neben einer zweiten kristallisierten Substanz von tiefer Symmetrie zu bestehen. Dabei erfährt das Ta-Gitter eine allseitige Erweiterung. MoC und WC besitzen eine tiefe, nicht reguläre Symmetrie.

Vor kurzem erschien eine Arbeit von Arkel [1]) über die Bestimmung der Kristallstruktur von TiN, TiC, ZrN, ZrC, TaN und TaC. Wir haben schon vor einiger Zeit [2]) neben einer Anzahl anderer binärer Nitride und Carbide auch diese Verbindungen untersucht, jedoch die Resultate aus äußeren Gründen nicht veröffentlicht. Bis auf TaN haben wir im wesentlichen dieselben Ergebnisse erhalten wie Arkel. Da diese von zwei verschiedenen Seiten unabhängig voneinander erhaltenen Resultate sich gegenseitig stützen und unsere Bestimmungen eine größere Anzahl von Verbindungen umfassen, sollen unsere Ergebnisse hiermit kurz besprochen werden.

Wir untersuchten nach dem Debye-Scherrer-Verfahren mit Kupferstrahlung TiC, TiN, VC, VN, ScN, ZrC, ZrN, NbC, NbN, TaC, TaN, MoC und WC. Diese Verbindungen, die uns von Herrn Dr. Friederich übergeben wurden, waren auf anderem Wege als dem von Arkel beschriebenen von Frl. Dr. Sittig hergestellt [3]), worüber demnächst von Herrn Dr. Friederich und Frl. Dr. Sittig berichtet wird [4]). Es ergab sich, daß alle diese Nitride und Carbide mit Ausnahme von TaN, MoC und WC kubisch kristallisieren, und daß sich sämtliche beobachteten Interferenzmaxima einer quadratischen Form

$$4 \sin^2 \vartheta/2 = K(h^2 + k^2 + l^2)$$

einordnen ließen. In den folgenden Tabellen sind die $\sin \vartheta/2$ Werte angegeben. ($\vartheta/2$ = Gleitwinkel, $h\,k\,l$ = Indizes der reflektierenden Netzebenen, K = Konstante der quadratischen Form.)

[1]) Arkel, Physica 4, 286, 1924.
[2]) Die Untersuchung war schon im September 1923 vollendet.
[3]) Sittig, Dissertation Berlin, 1922.
[4]) In der ZS. f. anorg. Chem.

Nitride.

hkl	ScN	TiN	VN	ZrN	NbN
111	m 0,303	m 0,304	st 0,310	st 0,289	st 0,302
200	st 0,352	st 0,353	st 0,360	st 0,336	st 0,352
220	st 0,491	st 0,492	m 0,509	st 0,470	m 0,494
311	m 0,579	m 0,579	s 0,596	m 0,552	m 0,577
222	m 0,606	m 0,609	s 0,628	—	s 0,604
400	ss 0,692	s 0,702	—	s 0,669	s 0,697
331	s 0,757	s 0,759	m 0,788	s 0,725	m 0,759
420	m 0,775	st 0,788	st 0,804	m 0,743	m 0,779
422	m 0,848	st 0,857	st 0,883	st 0,804	m 0,854
333 511	m 0,898	st 0,906	st 0,943	st 0,857	m 0,906
440	—	—	—	st 0,930	—

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Konstante K, die Kantenlänge a des kubischen Elementarparallelepipeds und die Dichte dieser Verbindungen zu den in der folgenden Tabelle angegebenen Werten:

Verbindungen	*K*	*a*	*D* ber.
ScN	0,1208	4,44 Å	4,21
TiN	0,1228	4,40 „	4,81
VN	0,1294	4,28 „	5,46
ZrN	0,1108	4,63 „	6,97
NbN	0,1215	4,41 „	8,26

Carbide.

hkl	TiC	VC	ZrC	NbC	TaC
111	st 0,289	st 0,309	st 0,279	st 0,307	st 0,299
200	st 0,330	st 0,354	st 0,321	st 0,354	st 0,338
220	m 0,468	st 0,503	st 0,452	st 0,496	st 0,473
311	m 0,550	m 0,591	m 0,529	st 0,578	st 0,560
222	s 0,572	m 0,616	s 0,557	m 0,605	s 0,589
400	ss 0,662	s 0,716	ss 0,641	s 0,697	ss 0,685
331	s 0,731	m 0,787	m 0,708	m 0,760	st 0,750
420	s 0,746	st 0,807	st 0,730	m 0,782	st 0,770
422	s 0,824	st 0,886	st 0,791	st 0,854	st 0,844
333 511	s 0,870	st 0,948	st 0,848	st 0,905	st 0,900
440	s 0,940	—	m 0,926	m 0,985	st 0,980
531	st 0,980	—	sst 0,971	—	—

Verbindungen	*K*	*a*	*D* ber.
TiC	0,1120	4,60 Å	4,08
VC	0,1284	4,30 „	5,25
ZrC	0,1008	4,76 „	6,51
NbC	0,1222	4,40 „	8,20
TaC	0,1175	4,49 „	13,95

Alle diese Verbindungen enthalten vier Moleküle im Elementarparallelepiped. Um zu entscheiden, ob ihre Kristallstruktur dem Steinsalztypus oder dem Zinkblendetypus angehört, mußte der Strukturfaktor gebildet werden. In Anbetracht dessen, daß der Intensitätsabfall der einzelnen Linien bei allen Verbindungen der gleiche ist, und daß außerdem die Berechnung der Amplituden bei den Verbindungen von höherem Molekulargewicht infolge des großen Unterschiedes in den Ordnungszahlen des Metallatoms und des N- bzw. C-Atoms keinen eindeutigen Aufschluß über die aufgeworfene Frage ergibt, wurde die Rechnung nur am ScN durchgeführt. Der Strukturfaktor wurde nach Debye und Scherrer[1]) aus folgender Gleichung berechnet

$$J = A_n^2 \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 \vartheta/2}{2} \cdot \frac{1}{(h^2 + k^2 + l^2) \cos \vartheta/2} \cdot Z \right),$$

wo A_n die Amplitude, und Z die Häufigkeitszahl der betreffenden Ebenen bedeutet. Die Amplitude wurde auf dem üblichen Wege berechnet. Unter der Annahme dreifach geladener Ionen müßten bei einer Steinsalzstruktur die Ebenen (111) : (200) : (220) : (222) : (400), für welche die Intensitäten berechnet wurden, eine Schwärzung der Reflexionsmaxima von folgendem Verhältnis aufweisen

$$12{,}3 : 29 : 100 : 60{,}5 : 10.$$

Eine Zinkblendestruktur würde dagegen ein Intensitätsverhältnis der Reflexionen dieser Ebenen bedingen zu

$$85 : 45 : 100 : 5 : 10.$$

Nimmt man neutrale Atome als Gitterpunkte an, dann berechnet sich bei Steinsalzstruktur das Verhältnis zu

$$33 : 100 : 86 : 51 : 8,$$

dagegen bei Zinkblendestruktur zu

$$95 : 29 : 100 : 15 : 10.$$

Das geschätzte Intensitätsverhältnis bei ScN war m : st : st : m : ss. Mit einer Zinkblendestruktur steht also das experimentelle Ergebnis in keinem Falle im Einklang, dagegen gibt die Rechnung bei Annahme einer Steinsalzstruktur die Intensität der beobachteten Interferenzen gut wieder. Diese Nitride und Carbide besitzen daher die Koordinaten der Atomschwerpunkte

$$4\,M : (000),\ (\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ 0),\ (\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2}),\ (0\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}),$$
$$4\,X : (\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}),\ (0\ 0\ \tfrac{1}{2}),\ (0\ \tfrac{1}{2}\ 0),\ (\tfrac{1}{2}\ 0\ 0).$$

[1]) Debye und Scherrer, Phys. ZS. **19**, 474, 1918.

Da die Rechnung für die Annahme neutraler Atome eine bessere Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten ergibt als unter der Annahme dreifach geladener Ionen, muß man ein Atomgitter annehmen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen Arkels, und mit der Bestimmung des hexagonalen AlN von Ott[1]).

Nicht kubische Symmetrie besitzen MoC, WC und TaN. Diese Verbindungen konnten aus dem Debye-Scherrerdiagramm nicht quantitativ bestimmt werden, doch gestatten die Röntgenogramme beim TaN immerhin einige Schlüsse. Das Nitrid, welches etwa der stöchiometrischen Formel TaN entsprach, mit 6,9 Proz. N nach der Analyse, war hergestellt durch Überleiten von Wasserstoff und dann Stickstoff über Tantalmetall, ein anderes mit 3 bis 4 Proz. N durch Erhitzen von Tantaldraht als Leuchtkörper in einer mit Stickstoff gefüllten Lampe. Es zeigten jedoch sowohl das Nitrid TaN wie TaN_x dieselben Röntgenbilder, welche neben einer Anzahl sehr schwacher und mittelstarker Linien auch einige besonders hervortretende starke Linien aufweisen. Faßt man sämtliche starken Linien zusammen, so ergibt sich, daß diese einer quadratischen Form Genüge leisten, welche ein kubisches Gitter mit der Kantenlänge des Elementarparallelepipeds von $a = 3{,}61$ Å beschreibt. Aus dem in der folgenden Tabelle ersichtlichen Verhältnis der $\sin^2 \vartheta/2$ Werte zu-

TaN						Ta	
Int.	$\sin \vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$	Int.	$\sin \vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$	$h\,k\,l$
s	0,272	0,074	ss	0,718	0,515	0,111	110
st	0,301	0,091*	st	0,739	0,546*	0,222	200
m	0,319	0,102	m	0,752	0,566	0,334	211
ss	0,334	0,112	s	0,788	0,620	0,445	220
ss	0,350	0,123	m	0,794	0,630*	0,557	310
ss	0,367	0,135	s	0,810	0,657	0,669	222
st	0,405	0,164	s	0,828	0,686	0,780	321
st	0,431	0,186*	st	0,844	0,711*	0,892	400
s	0,470	0,221	m	0,854	0,729		
s	0,488	0,238	s	0,865	0,749		
s	0,512	0,262	s	0,886	0,786		
st	0,523	0,274*	s	0,893	0,797		
s	0,551	0,304	s	0,900	0,810		
s	0,576	0,332	m	0,910	0,829		
st	0,593	0,351*	m	0,927	0,860		
st	0,610	0,371	sst	0,943	0,890*		
m	0,667	0,445*	m	0,953	0,910		
m	0,676	0,457	m	0,959	0,919		

Die mit * bezeichneten Linien entsprechen dem raumzentrierten Gitter.

[1]) Ott, ZS. f. Phys. **22**, 201, 1924.

einander, muß man auf ein kubisch raumzentriertes Gitter schließen. Da das metallische Ta ebenfalls kubisch raumzentriert mit $a = 3{,}27$ Å kristallisiert, liegt die Vermutung nahe, in beiden Nitriden neben einer nichtregulären Verbindung von unbekannter Symmetrie eine feste Lösung von N_2 in Ta anzunehmen, bei welcher das Ta-Gitter eine Dehnung erfährt. Ähnliche Fälle liegen z. B. bei den festen Lösungen von H_2 in Pd [1]) oder Kohlenstoff im α Fe des Martensits [2]) vor.

Arkel bestimmte für sein TaN eine hexagonale quadratische Form, welche sich jedoch auf unsere Zahlen nicht anwenden läßt, wenn auch einige Linien übereinstimmen. Es besteht die Möglichkeit, daß wir infolge der verschiedenen präparativen Herstellungsweise verschiedene Produkte in Händen hatten.

MoC und WC schienen einheitliche Verbindungen mit tiefer Symmetrie zu sein. Dasselbe ist bei Si_3N_4 der Fall.

Berlin, Studienges. f. elektr. Beleuchtung, Osram-Konzern.

---

[1]) McKeehan, Phys. Rev. **21**, 334, 1923.
[2]) Westgreen und Lindh, ZS. f. phys. Chem. **98**, 181, 1921.

Ober- und Kombinationsschwingungen des NH_3-Moleküls.

(Notiz zu der Arbeit von Herrn Schierkolk[1]): Das ultrarote Absorptionsspektrum des Ammoniaks.)

Von **G. Hettner** in Berlin.

(Eingegangen am 3. Januar 1925.)

Sämtliche beobachtete Kernschwingungen des NH_3-Moleküls werden als Ober- und Kombinationsschwingungen von zwei Grundfrequenzen dargestellt. Es wird der Grund dafür angegeben, daß hier ebenso wie bei anderen Gasen stets nur „Summations-", keine „Differenztöne" beobachtet wurden.

Es ist seit langem[2]) bekannt, daß die Kernschwingungen der Moleküle, die sich durch Banden im kurzwelligen Ultrarot bemerkbar machen, häufig von Oberschwingungen begleitet sind, deren Schwingungszahlen nahezu die Werte $p\nu_0$ ($p = 1, 2, 3 \ldots$) besitzen, wenn ν_0 die Schwingungszahl der Grundschwingung ist. Neuerdings[3]) zeigte es sich nun, namentlich an den Kernschwingungen des H_2O-Moleküls, daß diese Erscheinung dahin zu verallgemeinern ist, daß beim Vorhandensein mehrerer Grundschwingungen ν_1, ν_2, ... Kombinationsschwingungen

$$\nu = p_1\nu_1 + p_2\nu_2 + \cdots, \qquad (p_1, p_2, \cdots = 1, 2, 3, \cdots) \qquad (1)$$

auftreten. Vom quantentheoretischen Standpunkt bedeutet dies, daß nicht nur die Quantenzahl einer Schwingung um mehrere Einheiten springen, sondern sich auch die Quantenzahlen verschiedener Schwingungen gleichzeitig ändern können.

Eine weitere schöne Bestätigung für dieses Gesetz der Kombinationsbanden wird durch das kürzlich von Herrn Schierkolk genauer untersuchte ultrarote Ammoniakspektrum geliefert. Unter allen von Schierkolk gemessenen Banden erweisen sich die beiden langwelligsten (bei 6,1 und 10,5 μ) durch ihre bei weitem größte Intensität[4]) als Grundbanden. Es zeigt sich nun, daß sich alle anderen Banden als Ober- und Kombinationsbanden dieser beiden deuten lassen, wie aus der folgenden Tabelle zu erkennen ist. Die Grundbanden zerfallen in Nullzweig, positiven und

---

[1]) ZS. f. Phys. **29**, 277, 1924.

[2]) Zuerst hat wohl Coblentz auf Oberschwingungen hingewiesen. (Investigations of infra-red spectra, S. 112, Washington 1905.)

[3]) Hettner, ZS. f. Phys. **1**, 345, 1920.

[4]) Bei dem Vergleich der Intensitäten ist zu bedenken, daß die Schichtdicke bis 5 μ 31 cm, von da ab 5,5 cm betrug.

negativen Zweig. Als Näherungswert für die Wellenlänge der Kernschwingung wurde bei der 6,1 μ-Bande das Maximum des Nullzweiges, bei der 10,5 μ-Bande, deren Nullzweig aus zwei ziemlich symmetrischen Maximis besteht, das Mittel aus beiden gesetzt. Bei der 3,0 μ-Bande wurde das mittlere der drei Maxima, bei der 2,2 μ-Bande das Mittel aus den beiden Maximis genommen. Bei den übrigen Banden, die gar nicht aufgelöst sind, wurde die Wellenlänge des Maximums eingesetzt. Solange die Feinstruktur der Banden nicht bekannt und gedeutet ist, muß man sich mit diesem Verfahren begnügen.

Schwingungszahl	Wellenlänge in μ	
	ber.	beob.
$\nu_1 = 2{,}86 \cdot 10^{13}$	—	10,49
$\nu_2 = 4{,}89 \cdot 10^{13}$	—	6,14
$2\nu_2 = 9{,}78 \cdot 10^{13}$	3,07	2,97
$3\nu_2 = 14{,}7 \cdot 10^{13}$	2,05	1,94
$4\nu_2 = 19{,}6 \cdot 10^{13}$	1,53	1,49
$5\nu_2 = 24{,}5 \cdot 10^{13}$	1,23	1,20
$\nu_1 + \nu_2 = 7{,}75 \cdot 10^{13}$	3,87	3,90
$\nu_1 + 2\nu_2 = 12{,}6 \cdot 10^{13}$	2,37	2,22
$\nu_1 + 3\nu_2 = 17{,}5 \cdot 10^{13}$	1,71	1,64
$\nu_1 + 4\nu_2 = 22{,}4 \cdot 10^{13}$	1,34	1,30

Die Schwingung bei 6,1 μ besitzt mindestens vier Oberschwingungen, von denen die ersten drei sehr intensiv sind. Dagegen ist die Schwingung bei 10,5 μ, wenn überhaupt, nur von Oberschwingungen ganz geringer Intensität begleitet[1]; sie scheint daher fast harmonisch, ihr Kraftgesetz nahezu linear zu sein. Es ist daher nicht wunderbar, daß nur die Schwingung bei 10,5 μ selbst, nicht aber ihre Oberschwingungen, mit der der anderen Grundschwingung und deren Oberschwingungen kombiniert. Auf diese Weise entstehen vier Kombinationsbanden von der Form $\nu_1 + p_2\nu_2$ ($p_2 = 1$ bis 4). Damit sind aber alle Banden gedeutet, abgesehen von ein paar winzigen Erhebungen[2], die (bei 31 cm Schichtdicke) 4 Proz. nicht übersteigen. Die Intensitäten nehmen im allgemeinen mit wachsender Ordnungszahl $p_1 + p_2$ der Kombinationsbande ab[3].

[1]) Die beiden ersten Oberschwingungen müßten bei 5,25 und 3,50 μ liegen. Vielleicht sind sie durch die kleinen Erhebungen bei 5,17 und 3,49 μ angedeutet.

[2]) Sie liegen meist bei ganz kurzen Wellen. Es wird sich hier um noch höhere Kombinationsschwingungen oder schon um Elektronenfrequenzen handeln.

[3]) Nur die Bande $\nu_1 + 2\nu_2$ (bei 2,2 μ) ist wesentlich intensiver als die Bande $\nu_1 + \nu_2$. Es ist natürlich sehr gut möglich, daß eine bestimmte Kombinationsschwingung besonders große Amplitude besitzt, andererseits aber auch

Die Abweichungen der berechneten Wellenlängen von den beobachteten betragen im Durchschnitt nur etwa 3 Proz. Trotzdem liegen sie bisweilen außerhalb der Fehlergrenzen. Dies erklärt sich dadurch, daß die lineare Formel (1) nur eine erste Näherung darstellt. Sie läßt sich auffassen als das erste Glied einer Entwicklung von ν nach Potenzen und Produkten der Quantenzahlen, die bei zwei Eigenfrequenzen folgendermaßen lautet:

$$\nu = \nu_1(m_1 - n_1) + \nu_2(m_2 - n_2) + \frac{h}{2}[\nu_{11}(m_1^2 - n_1^2) + 2\nu_{12}(m_1 m_2 - n_1 n_2) + \nu_{22}(m_2^2 - n_2^2)] + \cdots \quad (2)$$

Hierin sind n und m die Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes; die Koeffizienten ν_{11}, ν_{12}, ν_{22}, ... lassen sich nach Born und Brody[1]) berechnen, wenn die Entwicklung der potentiellen Energie der Kerne nach Potenzen und Produkten ihrer Lagenkoordinaten bekannt ist. Da dies hier natürlich nicht der Fall ist, wären die Koeffizienten empirisch zu bestimmen. Es würden also bei Berücksichtigung der Glieder zweiten Grades in (2) außer ν_1 und ν_2 drei empirisch zu bestimmende Konstanten in die Formel eingehen. Die dadurch zu erzielende bessere Übereinstimmung würde wohl nicht mehr viel Beweiskraft haben. Die Anwendung der zweiten Näherung lohnt sich übrigens auch schon deshalb nicht, weil die in der angegebenen Weise aus den Messungen abgelesenen Wellenlängen nicht genau diejenigen sein werden, die das rotationslose Molekül liefern würde.

Bei dieser Gelegenheit möge noch auf den folgenden Umstand aufmerksam gemacht werden. Schon auf Grund der früher[2]) gegebenen Zusammenstellung von Kombinationsbanden wurde darauf hingewiesen,

nicht ausgeschlossen, daß noch eine dritte aktive Grundschwingung existiert, die mit der genannten Kombinationsbande nahe zusammenfällt. — Hierzu sei bemerkt, daß auch jenseits 15 μ noch Grundschwingungen existieren können. Das Vorhandensein von nur zwei aktiven Grundschwingungen beim NH_3-Molekül wäre ja auffällig. Denn eine geradlinige Anordnung aller vier Kerne kommt wohl kaum in Betracht, eine Anordnung der H-Kerne in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks mit dem N-Kern im Mittelpunkt analog der CO_3-Gruppe (vgl. Kornfeld, ZS. f. Phys. **26**, 205, 1924) aber ebenfalls nicht, weil das Molekül dann kein elektrisches Moment haben würde. Die letztere Anordnung besitzt drei aktive Eigenschwingungen, und eine weniger symmetrische Anordnung sollte ebensoviel oder mehr besitzen. Vielleicht sind die Kerne aber gar nicht an feste Gleichgewichtslagen gebunden.

[1]) ZS. f. Phys. **6**, 140, 1921.

[2]) Hettner, l. c. S. 351.

daß die ganzen Zahlen p (Formel 1) außer 0 stets nur positive Werte annehmen, während zunächst kein Grund vorhanden ist, warum nicht auch negative Werte vorkommen sollten. Akustisch gesprochen treten also nur „Summationstöne", keine „Differenztöne" auf. Dies bestätigt sich jetzt wieder am Ammoniakspektrum. Die Fourierkoeffizienten, die auf Grund des Korrespondenzprinzips für die Übergangswahrscheinlichkeiten maßgebend sind, sind für Summations- und Differenztöne im allgemeinen von gleicher Größenordnung[1]). Anders aber steht es mit der Anzahl der in den zugehörigen Anfangszuständen befindlichen Moleküle. Kombinationsbanden sind fast nur durch Absorptionsbeobachtungen bei Zimmertemperatur ($T = 300^0$) oder wenig darüber ($T =$ etwa 400^0 bei H_2O) gefunden worden. Bei dieser Temperatur besitzt nun im Temperaturgleichgewicht der weit überwiegende Teil der Moleküle überhaupt kein Schwingungsquantum, befindet sich also im Zustand (0,0), wenn wir zwei Grundschwingungen annehmen. Denn der Ausdruck $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$, der die relative Anzahl derjenigen Moleküle angibt, die ein Schwingungsquantum der Frequenz ν besitzen, ist z. B. für $\nu = 3 \cdot 10^{13}$ (entsprechend $\lambda = 10\mu$) und $T = 300^0$ kleiner als $^1/_{100}$. Nun ist für Summationstöne der Anfangszustand ganz beliebig, da bei dem Absorptionsprozeß beide Quantenzahlen wachsen ($p_1 > 0$, $p_2 > 0$). Bei der Absorption eines Differenztones aber wächst nur die eine Quantenzahl, während die andere abnimmt ($p_1 > 0$, $p_2 < 0$ oder umgekehrt). Im Anfangszustand muß also mindestens ein Schwingungsquantum vorhanden sein, so daß der Zustand (0,0) hier ausscheidet. Die Zahl der Anfangszustände für Differenztöne ist also bei Zimmertemperatur von weit geringerer Größenordnung als für Summationstöne. Da schon die Summationstöne relativ schwach sind, konnten also Differenztöne nicht beobachtet werden.

Anders liegt die Sache natürlich bei höherer Temperatur. Für $T = 1000^0$ und $\nu = 3 \cdot 10^{13}$ wird $e^{-\frac{h\nu}{kT}} =$ etwa $^1/_4$. Unter diesen Umständen sind also Summations- und Differenztöne (wenigstens die niedrigsten, für die $|p_1| + |p_2| = 2$) schon von gleicher Größenordnung. Dies gilt natürlich nicht nur für Absorption, sondern auch für Emission, wenn man die Intensität auf diejenige der schwarzen Strahlung gleicher Temperatur und Wellenlänge bezieht.

[1]) Vgl. Hettner, l. c. Formeln (2) und (3).

Über die Bedeutung des Gasgehalts von Metallen für einige elektrische Erscheinungen[1]).

Von **Alexander Janitzky** aus Kamjanetz-Podilsk in der Ukraine.

(Mitteilung aus dem Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin in Frankfurt a. M.)

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1924.)

Frühere Versuche des Verf. haben ergeben, daß durch Ionenröhren selbst bei einem Druck von etwa 10^{-3} mm Hg kein Strom geht, wenn die Elektroden entgast sind. — Es werden Versuche beschrieben, die zeigen, daß auch in Hochvakuumröhren (Gasdruck 10^{-5}) mit Glühkathode bei weitgehend entgaster Anode der Stromdurchgang aufhört. — Strommessungen bei der Berührung von zwei Elektroden aus gleichem Material, von denen die eine entgast ist, zeigen, daß der Strom stets von der nicht entgasten Elektrode zur entgasten fließt. — Widerstandsmessungen an im Hochvakuum geglühten Drähten ergeben nach dem Glühen Widerstandszunahme des Drahtes. — Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß die im Metall gelösten Gase dissoziiert sind, und zwar in positive Ionen und Elektronen. Mit Hilfe dieser Annahme wird der Versuch gemacht, die oben beschriebenen und andere Erscheinungen zu erklären.

I. (§ 1 bis 2.) Der Entgasungszustand der Elektroden und der Entladungsvorgang in Ionenröhren. Das „Pseudohochvakuum“ von Paul Knipping. Zweck der Arbeit. — II. (§ 3 bis 6.) Entgaste Anoden in Vakuumröhren mit Glühkathode. — III. (§ 7 bis 9.) Die Entgasung einer von zwei sich berührenden Elektroden aus dem gleichen Material als Ursache eines Kontaktpotentials. — IV. (§ 10 bis 13.) Der Einfluß der im Metall gelösten Gase auf die elektrische Leitfähigkeit. — V. (§ 14 bis 19.) Eine Hypothese zur Erklärung dieser Erscheinungen. — VI. Zusammenfassung.

I. Der Entgasungszustand der Elektroden und der Entladungsvorgang in Ionenröhren. Das „Pseudohochvakuum“ von Paul Knipping. Zweck der Arbeit.

§ 1. Frühere Versuche. Das „Pseudohochvakuum“ von Paul Knipping. Verfasser konnte in einer früheren Arbeit[2]) zeigen, daß die Anode einer Ionenröhre, wenn sie entgast ist, „inaktiv“ wird, d. h. es findet kein Stromdurchgang durch die Röhre statt, obwohl der Druck im Rohr etwa $4 \cdot 10^{-3}$ mm Hg beträgt. Eine solche entgaste Anode kann aber noch als Kathode arbeiten. Nach weiterer Entgasung ver-

[1]) Die Ergebnisse dieser Arbeit sind auf der 3. Tagung der russischen Gelehrten am 1. Oktober 1924 in Prag vorgetragen worden.

[2]) Al. Janitzky, ZS. f. Phys. **11**, 22—30, 1922.

sagt sie auch als Kathode. Diese Eigenschaften sind bei Al, Au, Pt, Ca und Cu gefunden worden.

Ein Jahr später erschien eine Arbeit von Paul Knipping[1]) über „Pseudohochvakuum". Knipping beschreibt das Aufhören des Stromdurchgangs durch eine mit He von 1 mm Druck gefüllte Röhre mit Al-Elektroden, welche „in einem elektrischen Ofen stundenlang auf 350° bei gleichzeitigem höchstem Stromdurchgang erhitzt" war. Dieselbe Erscheinung beobachtete Knipping in einer Spektralröhre mit Elektroden aus gut ausgekochtem Hg. Knipping bezeichnet diese Erscheinung als „Pseudohochvakuum" und erklärt sie damit, daß aus der Röhre die Protonen (Wasserstoffkerne), die nach seiner Hypothese für den Stromdurchgang darin vorhanden sein müssen, mit der Zeit verschwinden. Den Einfluß des Entgasungszustandes der Elektroden auf die Entladung läßt Knipping unberücksichtigt.

Diese Annahme von Knipping kann die Erscheinungen in der vom Verf. beschriebenen Röhre[2]) mit vier Elektroden nicht erklären, hingegen sind die von Knipping beobachteten Erscheinungen wohl verständlich als Folge des Entgasungszustandes der Elektroden.

§ 2. Zweck der Arbeit. Zur weiteren Erklärung dieser besprochenen Erscheinungen wurden die im folgenden beschriebenen Untersuchungen angestellt.

II. Entgaste Anoden in Hochvakuumröhren mit Glühkathode.

§ 3. Die Anordnung für die Untersuchungen im Hochvakuum. Der Aufbau des Hochvakuumsystems, wie es sich im Laufe der Versuche als der günstigste herausgestellt hat, ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Diese Anordnung wurde bei allen Versuchen benutzt und zeigt folgende Vorteile: Die ganze Einrichtung ist auf einem einzigen Holzbrett AA (72 cm × 84 cm × 2 cm) montiert, nimmt geringen Raum ein und ist tragbar. Außerdem ist der Abschluß des Rezipienten von der übrigen Anlage ohne Anwendung von Hähnen ermöglicht.

Da der Aufbau sich allgemein für gewisse Hochvakuumarbeiten eignen dürfte, soll seine Beschreibung hier folgen:

Vo Vo Volmersche Hochvakuumpumpe (Hanff & Buest in Berlin) mit elektrischer Heizung. Die Pumpe ist vermittelst entsprechender Holzkonsole mit dem Brett AA fest verbunden.

---

[1]) Paul Knipping, Die Naturwissenschaften **11**, 756, 1923.
[2]) Al. Janitzky, l. c.

M D G System für das Mc Leodmanometer (*x y* feine Kapillare von 0,0027 cm² Querschnitt, 12 mm lang; *y z* Röhrchen von 5 mm Durchmesser und 12 cm lang, in Kubikzentimeter geteilt. Volumen der Kugel

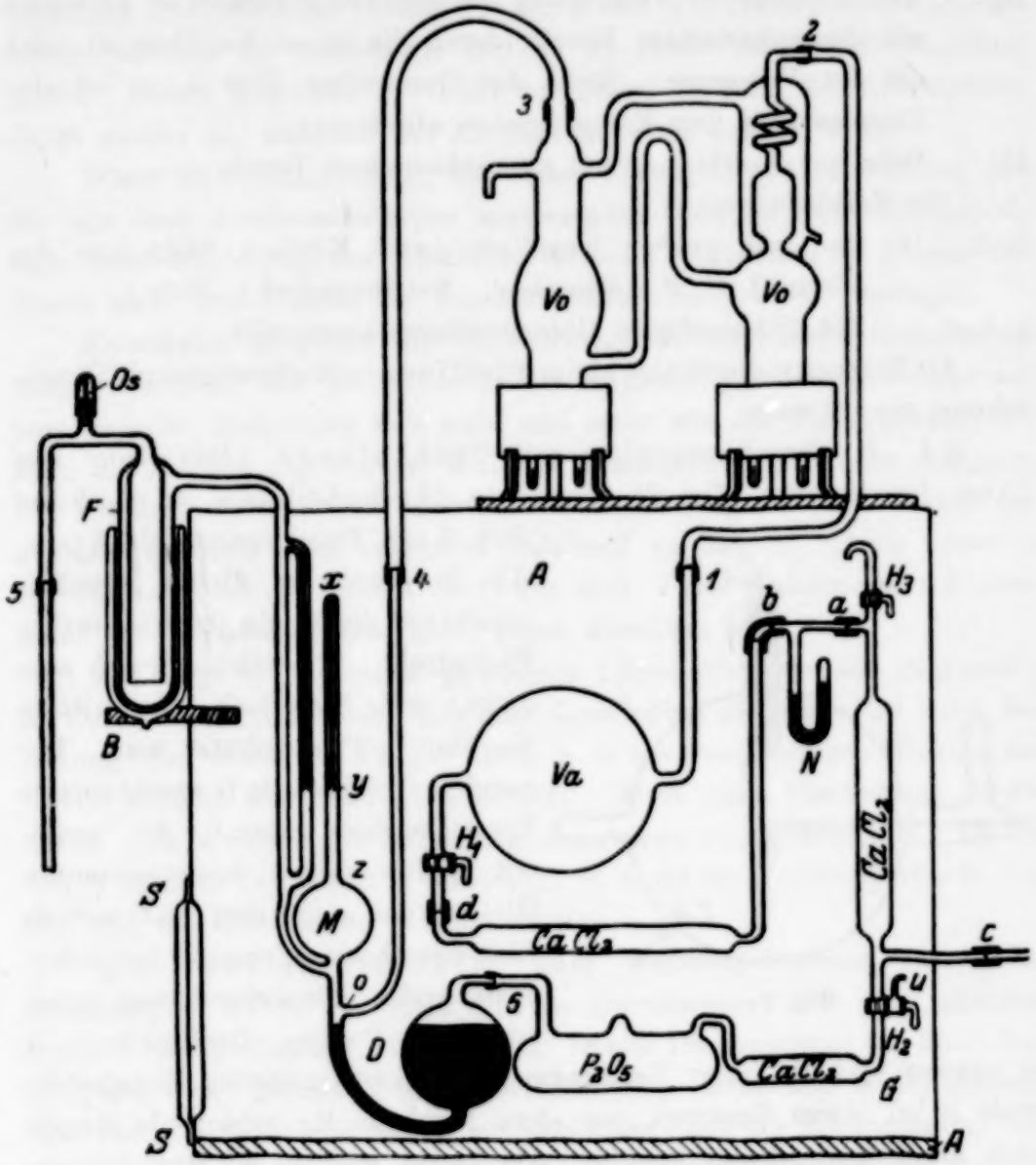


Fig. 1.

+ dem des Röhrchens = 385 cm³. Meßbereich des Manometers $2^1/_2$ bis $3 \cdot 10^{-6}$ mm).

Va Vorvakuum (4 Litergefäß).

N Manometer.

F Gasfalle mit flüssiger Luft gekühlt.

B Abnehmbares Brettchen für das Dewarsche Gefäß.

SS Laufschiene zur Befestigung der Rezipienten.

Os Osmoregeneriervorrichtung.

H_1 Hochvakuumhahn.

H_2 Zweiweghahn zur Verbindung des Quecksilbergefäßes *D*, entweder mit atmosphärischem Druck (durch die dünne Kapillare *a*) oder mit der Vorpumpe. Steht das Quecksilber über *o*, so ist der Rezipient von dem Pumpensystem abgetrennt.

H_3 Hahn zur Verbindung mit atmosphärischem Druck.

Die Verbindungen:

1, 2 ... 6 sind mit weißem Siegellack (weiß Kittlack 849a von der Firma J. G. R. Lilliendahl, Neudietendorf i. Thür.),

a, *b*, *c* mit dickwandigem Gummischlauch hergestellt.

Als Vorpumpe diente eine kleine Pfeiffersche Kolbenölpumpe (Grenzvakuum etwa 2 mm).

§ 4. Hochvakuumröhre mit Glühkathode. Das Rohr von 15 cm Durchmesser (Fig. 2) besaß ein Platinscheibchen *A* (0,35 mm dick, 6 mm Durchmesser) als Anode. Als Zuleitung zu diesem Anodenscheibchen diente ein 0,4 mm starker Platindraht „1", welcher durch eine dicke, mit Siegellack eingekittete Kapillare „2" geschützt war. Die geerdete Glühkathode *G* wurde mittels Transformators geheizt. Es wurde mit pulsierendem hochgespannten Gleichstrom gearbeitet, und mittels Elektronenbombardements bei intermittierendem Stromdurchgang unter ständigem Pumpen die Elektrode *A* so entgast, daß sie unter Verwendung der nicht entgasten Zusatzelektrode *Z* bei einem Gasdruck von etwa 10^{-3} mm Hg weder als Anode noch als Kathode dienen konnte. Als Anode war sie im Hochvakuum gut verwendbar bei einem Emissionsstrom der Glühkathode von 4 mA und einer Spannung entsprechend 6 cm Parallelspitzenfunkenstrecke. Bei der weiteren Entgasung trat ein Moment ein, wo der Strom bis 1 und sogar $^1/_2$ mA sank (s. Tabelle 1 auf Seite 282), trotz dauernd gleicher Heizung der Glühspirale (Parallelfunkenstrecke 8 cm).

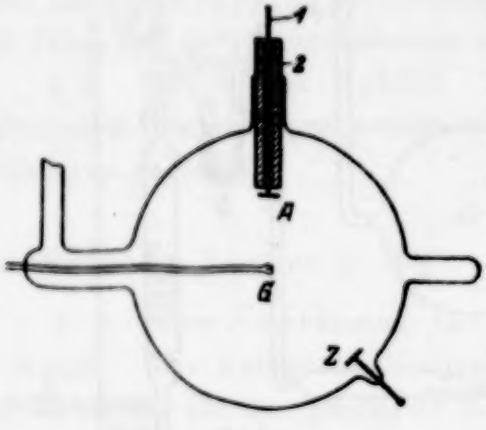


Fig. 2.

Wird der Röhrenstrom ausgeschaltet und nach 2 bis 3 Min. wieder eingeschaltet, so beträgt er $1^1/_2$ bis 2 mA, sinkt aber in einigen

Sekunden wieder fast auf 0. Eine Heizstromvergrößerung gibt keine Zunahme des Röhrenstromes. Wenn bei weit entgaster Anode der Röhrenstrom fast verschwindet, treten plötzlich Funken an dem die Anode haltenden Pt-Draht auf (Tabelle 1, Nr. 3 und 4). Diese Funken werden immer stärker, bis schließlich die den Pt-Draht umgebende Kapillare platzt. Sofort fängt der Pt-Draht zu glühen an, und der Röhrenstrom steigt wieder an, während das Anodenscheibchen dunkel bleibt.

Wäre die Stromabnahme, wie bisher üblich, daraus zu erklären, daß die aus dem Anodenscheibchen austretenden Gase an der Glühkathode eine Herabminderung der Elektronenemission bewirkten, so könnte der Strom nach dem Platzen der Anodenkapillare nicht wieder ansteigen.

Es scheint also, daß die beschriebenen Erscheinungen dadurch zustande kommen, daß die Stirnseite des entgasten Anodenscheibchens mit zunehmender Entgasung sich mehr und mehr wie ein Dielektrikum verhält, an das sich die von der Kathode kommenden Elektronen anlagern. Es entsteht dadurch ein elektrisches Gegenfeld, das die Elektronen zwingt, an einen nicht entgasten Metallteil zu fliegen. Diese Versuche wurden auch mit Cu-Elektrode (1 mm dick, 7 mm Durchmesser) wiederholt. Die Erscheinungen waren genau dieselben.

Bei lange im Gebrauch gewesenen Lilienfeldröhren mit Pt-Anode[1]) im Cu-Block zeigt sich oft, daß beim Einschalten die Röhre bei 8 mA Belastung und etwa 130 kV gut läuft, dann aber nach einigen Minuten der Strom absinkt und bald ganz aufhört. Auch diese Erscheinung dürfte durch eine weitgehende Entgasung der Anode zu erklären sein. Ist die Röhre längere Zeit nicht in Gebrauch, so saugt die Anodenoberfläche Gas ein, und die Erscheinung wiederholt sich.

§ 5. Zweianodenröhre. Zum weiteren Studium dieser Erscheinungen wurde ein Rohr (12 cm Durchmesser) mit zwei gleichen Anoden aus Mo-Blech (0,40 mm dick, 18 mm Durchmesser) auf Mo-Stiften ($1^1/_2$ mm dick) gebaut (Fig. 3 auf Seite 283). Jede der beiden Anoden war über ein Milliamperemeter mit dem einen Ende der Hochspannung verbunden; ihr anderes Ende sowie Glühspirale G und Hilfselektrode B waren geerdet. Während der Versuche war die Anode A_2 zunächst abgeschaltet; die Anode A_1 wurde bei intermittierendem Stromdurchgang bis zu dunkler Rotglut bombardiert und entgast; dabei schlug die Röhre durch. Sie war dann drei Wochen mit atmosphärischer Luft gefüllt. Nach der Reparatur wurden beide Anoden gleichzeitig eingeschaltet. Beide Milli-

[1]) Eine solche Röhre sah der Verf. bei Herrn Dr. Lehmann in der Technischen Staatslehranstalt in Hamburg.

Tabelle 1.

Nr.	Versuchszeit von	Versuchszeit bis	Röhrenstrom mA	Dauer des Stromdurchgangs in Sekunden	Dauer der stromlosen Pause in Sekunden	Entladungserscheinungen im Rohr am Ende jedes Stromdurchgangs	Druck in Millimeter Hg am Ende jedes Stromdurchgangs; etwa	Zustand der Anode beim Elektronenbombardement	Bemerkungen
1	9h 35m	10h 0m	4—5	4—5	115	blaues Gasleuchten	6×10^{-3}	dunkel	
2	10 0	10 40	3, dann 2	6, dann 15	105	erst schwache, dann starke Fluoreszenz	2×10^{-4}	dunkle, dann helle Rotglut	
3	10 40	11 20	$2-1^1/_2$	20—25	90	erst starke, dann schwache Fluoreszenz	10^{-5}	helle Rotglut, dann Weißglut	um $11^h\ 20^m$ fängt der Pt-Draht, welcher die Anode hält, zu funken an.
4	11 20	11 40	$1^1/_2-^1/_2-0{,}2$	20—25	90	keine Fluoreszenz	$< 10^{-5}$	dunkle Rotglut	starke Funken am Draht, dann Platzen der Kapillare.
5	dann glüht der Draht hellrot, die Scheibe A bleibt dunkel.								

Tabelle 2.

Nr.	Zeit	Röhrenstrom in mA durch die Anode A_1	Röhrenstrom in mA durch die Anode A_2	Druck in mm Hg etwa	Bemerkungen zu der Anode: A_1 bereits früher entgast	Bemerkungen zu der Anode: A_2
1	9h 10m	$1^1/_2-2$	$1^1/_2-2$	5×10^{-5}	(1) Stromabnahme wegen Gasabgabe beim Stromdurchgang	(2) Stromzunahme wegen Vakuumverschlechterung (Stoßionisation)
2	9 14	0.2—0,0(1)	3,0(2)	10^{-3}		(4) Dasselbe achtmal wiederholt
3	9 14	Strom drei Minuten abgeschaltet				(5) Heizstrom vergrößert und mit dem intermittierenden Stromdurchgang Anode weiter entgast (bis Rotglut)
4 (4)	9 17	0,2(3)	1,0	2×10^{-5}	(3) Während der Pause hat die Anode Gas eingesaugt	(6) Weiteres Glühen. Strom sinkt auf 0,2 mA
5	9 $17^1/_2$	0,0(1)	3,0(2)	10^{-3}		(7) Funken am Mo-Stift; schließlich Platzen des ihn umgebenden Glasröhrchens. Spannung dabei entsprechend etwa 8 cm Funkenstrecke
6	10 0	0,3—0,5	1,5 Stöße bis 3,0	4×10^{-3} absichtlich!		
7	von 10h 5m bis 10 40	—	4,0(5)	10^{-4} 10^{-5}		
8	10h 40m	3,0	2,4	10^{-5}		
9	11 25	3,2	1,5(6)	10^{-5}		
10	11 40	—	0,2(7)	$< 10^{-5}$		

amperemeter zeigten denselben Strom von $1^1/_2$ bis 2 mA. Nach einigen Minuten zeigte die Anode A_1, welche schon beim ersten Versuch entgast worden war, eine Stromabnahme auf 0,2 mA und schließlich bis 0 (Tabelle 2, Nr. 1 und 2). Die Anode A_1 wurde dann abgeschaltet und

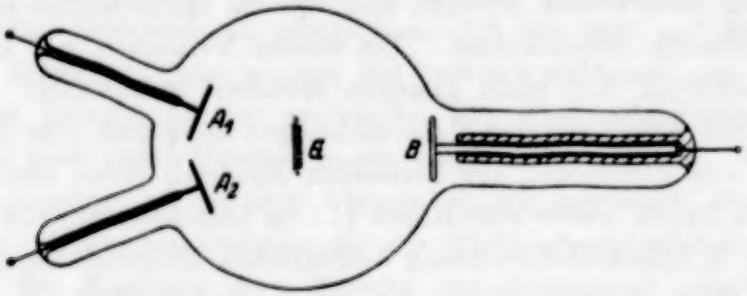


Fig. 3.

die Anode A_2 weiter bei intermittierendem Stromdurchgang und ständigem Auspumpen mehrmals geglüht. Während dieser Entgasung der Anode A_2 wurde das Vakuum absichtlich bis etwa 4×10^{-3} verschlechtert. Dabei zeigte das Milliamperemeter bei A_2 jetzt Stoßionisation, während das bei der Anode A_1 nicht der Fall war (Tabelle 2, Nr. 6).

Bei weiterer Entgasung der Anode A_2 war diese offenbar schließlich mehr entgast als A_1. Der Strom über A_1 wurde größer als über A_2 (Tabelle 2, Nr. 8 und 9). Zum Schluß trat bei Anode A_2 die Erscheinung von § 4 auf.

§ 6. Folgerungen. Die Versuche der §§ 4 und 5 berechtigen zu der Annahme, daß der Gasgehalt der Anoden in Hochvakuumröhren mit Glühkathode die Bedingung für den Röhrenstrom ist. Nachdem das Gas durch den Stromdurchgang und durch das Glühen weitgehend ausgetrieben ist, läßt die gasarme Anodenoberfläche, wie eine Dielektrikumschicht, keinen Strom hindurch.

Dieser Schluß scheint im Widerspruch mit der Tatsache zu stehen, daß die Röhren mit einer W-Antikathode keine Stromverminderung zeigen, wenn sie auch jahrelang im Betrieb waren. Diese Erscheinung kann man durch die große Anodenmasse und auch durch die komplizierten Prozesse erklären, welche beim Glühen von W, Pt und Pd in Wasserstoff bei sehr kleinem Druck eintreten und welche es, wie aus Langmuirs[1]) Arbeit „Active Modification of Hydrogen“ folgt, möglich machen, daß sich in einer Röhre nach dem Abschmelzen ein stationärer Zustand in bezug auf den Gasgehalt der glühenden Anode einstellt.

[1]) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1310—1325, 1912.

III. Die Entgasung einer von zwei sich berührenden Elektroden aus dem gleichen Material als Ursache eines Kontaktpotentials.

§ 7. Problemstellung und Apparatur. 1914 zeigte Hughes [1]), daß das Kontaktpotential von Zn oder Bi, welche der Hochvakuumdestillation unterworfen wurden, und von im Hochvakuum entgastem Pt fast vollständig verschwindet. Bei diesen Versuchen hat Hughes das Kontaktpotential von nicht gleichen Metallen untersucht. In der hier vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen angestellt über das Kontaktpotential von Elektroden aus demselben Material, deren eine entgast ist. Zu diesem Zweck wurde eine Röhre (15 cm Durchmesser) mit einer festen und einer in Quecksilberdichtung beweglichen Elektrode benutzt.

Zur Herstellung des Trägers der beweglichen Elektrode eignete sich sehr gut eine medizinische Glasspritze (5 cm^3) aus Jenaer Glas. Um sie zu prüfen, wurde die Spritzenöffnung o mit Siegellack verklebt, ein Glastrichter T (Fig. 4) mittels Gummidichtung d angefügt und mit Quecksilber gefüllt. Die Spritze ist brauchbar, wenn beim Hochziehen des

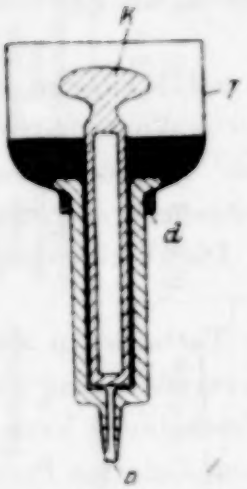


Fig. 4.

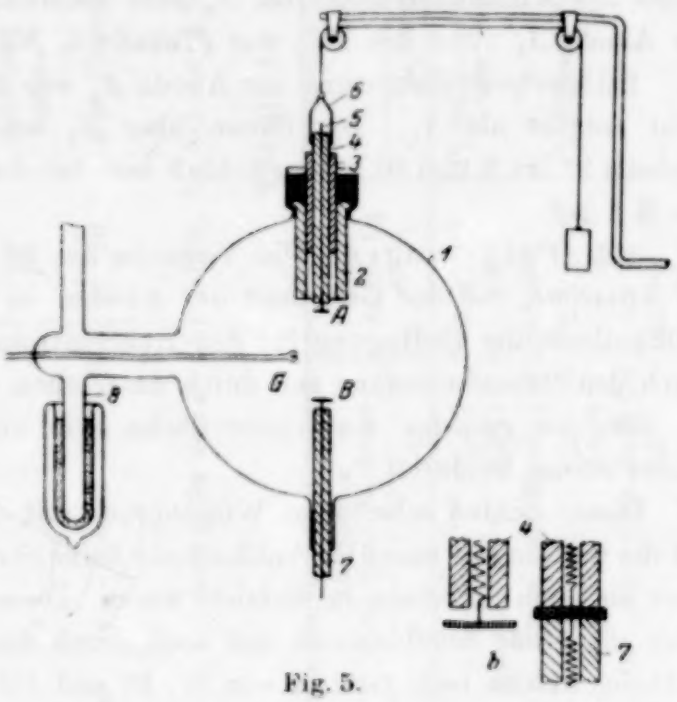


Fig. 5.

Kolbens K das Quecksilber weder in den Spritzenzylinder noch wesentlich in den Kolbenzwischenraum eindringt. Nach Entfernung des unteren Teiles wurde dann der Spritzenzylinder „2“ (Fig. 5) in den Rezipienten „1“ eingekittet. Der Kolben wurde oben und unten abgeschnitten und in

[1]) Hughes, Phil. Mag. (6) **28**, 337—347, 1914.

das so entstandene Röhrchen „3“ die Kapillare „4“ eingekittet. Kapillare samt Kolbenröhrchen wurden mit Hilfe einer aufgekitteten Blechhülse „6“ über zwei Rollen durch ein Gegengewicht gehalten.

Die zweite Elektrode *B* war gegenüber der ersten in eine Kapillare „7“ eingekittet. Die einander gegenüberliegenden Kapillarflächen wurden zuerst auf der Drehbank so geschliffen, daß sie sich auf der ganzen Fläche gut berührten, dann wurden die beiden Kapillaren beim Einkitten mittels einer Stricknadel gut zentriert. Die Elektrodendrähte wurden dort, wo sie nach außen führten, in die Kapillare eingekittet. Im Innern der Kapillare waren sie zu einer kleinen Spirale gewickelt, die bei Entfernung der Elektroden voneinander die Elektrodenscheibchen von der Stirnfläche der Kapillare zum Zwecke der Entgasung abheben sollte (Fig. 5 b). Beide Elektroden mit Zuleitungsdrähten waren aus ein und demselben Pt-Stück ohne Lötstellen hergestellt (Maße der Scheibchen: 0,35 mm dick, 6 mm Durchmesser). Die Stirnflächen der beiden Elektroden waren hochglanzpoliert, in Alkohol und Äther gewaschen und in der Flamme geglüht.

§ 8 Versuche. Vor der Einkittung wurde die eine der Elektroden erwärmt und mit der anderen kalten in Berührung gebracht. Es floß ein Strom in Richtung von der warmen durch die Berührungsstelle zur kalten Elektrode [1]).

Tabelle 3.

Nr.	Zeit	Kontaktstrom Amp.	Stromrichtung	Gasdruck mm Hg	Zustand der Elektrode vor der Stromablesung
1	11h 56m	$1{,}1 \times 10^{-6}$	$B \rightarrow A$	$< 10^{-5}$	Elektrode gut entgast
2	0 15	0,2	$B \rightarrow A$	„	Berührung mit *B* dauerte 19 Minuten
3	1 0	0,9	$B \rightarrow A$	„	Elektrode *A* wieder entgast
4	6 0	0,2	$B \rightarrow A$	„	Fünf Stunden lang Elektroden ohne Berührung
5	8 0	0,6	$A \rightarrow B$	„	Entgasung der Elektrode *B*
6	9 0	0,0	—	Atm.	Eine Stunde atmosphärischer Druck

Nachdem die Elektroden eingekittet waren, wurde die Röhre „1“ (Fig. 5) an die Hochvakuumeinrichtung (Fig. 1) angesetzt, die Gasfallen *F* (Fig. 1) und „8“ (Fig. 5) mit flüssiger Luft gekühlt, die Röhre ausgepumpt und die Elektrode *A* entgast, wie in § 4 beschrieben, bis fast kein Strom mehr hindurchging. Dann wurden die beiden Elektroden über ein Gal-

[1]) B. Rosing, Journ. d. russisch. phys.-chem. Ges. **30**, 151, 1898.

vanometer (Hartmann und Braunsches Zweispulenzeiger-Galvanometer, 1^0 entspricht bei der 4,5 Ω Spule $1{,}03 \times 10^{-6}$ Amp.) miteinander verbunden und zu fester Berührung gebracht. Der Gasdruck war $< 10^{-5}$ mm. Das Galvanometer zeigte einen Strom von $1{,}1 \times 10^{-6}$ Amp. an. Der Strom floß entgegen der Richtung des vorher erwähnten Berührungsstroms bei Erwärmung der einen Elektrode. Also war der beobachtete Strom durch die Entgasung der Elektrode *A* hervorgerufen. Der Strom ging von der nicht entgasten Elektrode *B* (Fig. 5) zu der entgasten *A*. Nach 19 Minuten Berührung sank der Strom auf $0{,}2 \times 10^{-6}$ Amp. Dann wurde die Elektrode *A* abgehoben und konnte wieder als Anode dienen; sie gab bei geheizter Kathode *G* einen Röhrenstrom bis 3 mA (bei einem Gasdruck $< 10^{-5}$ mm). Jetzt wurde die Elektrode *A* wieder entgast. Der dann bei der Berührung auftretende Strom betrug $0{,}9 \times 10^{-6}$ Amp. Darauf blieben die Elektroden im Hochvakuum fünf Stunden lang getrennt. Bei erneuter Berührung betrug der Strom $0{,}2 \times 10^{-6}$ Amp. Bei Entgasung der Elektrode *B* und Berührung der beiden Elektroden kehrte der Strom seine Richtung um, der Strom geht also immer von der weniger entgasten Eelektrode zu der stärker entgasten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Versuche wurden mit Cu-Elektroden wiederholt. Bei Cu hat der Strom, der bei der Erwärmung der einen Elektrode entsteht, die Richtung von der nicht erwärmten zur erwärmten; darum wurden die Pausen bei der Entgasung der Cu-Elektrode länger ausgedehnt. Die Ergebnisse sind dieselben wie bei Pt-Elektroden.

§ 9. Folgerungen. Ergebnisse von Vieweg. Aus den beschriebenen Versuchen scheint eindeutig hervorzugehen, daß bei Berührung von zwei Metallstücken aus gleichem Material, von denen das eine stärker als das andere entgast ist, positive Gasionen von dem weniger entgasten zu dem mehr entgasten übertreten.

Während der vorliegenden Versuche erschien eine Arbeit von Vieweg: „Über Kontaktpotentialdifferenzen zwischen im Vakuum geglühten Metallen“ [1]). Vieweg untersucht in dieser Arbeit die Kontaktpotentiale zwischen Stücken verschiedenen Metalls und stellt fest, daß ein Metall, welches durch starkes Glühen im Hochvakuum entgast ist, bei der Berührung mit einem anderen nicht entgasten Metall mehr positiv, als vor der Entgasung wird. Danach ist also klar, daß bei verschiedenen Metallen, von welchen das eine entgast ist, die positiven Ionen ebenfalls von dem nicht entgasten Metall zu dem entgasten übergehen.

[1]) Richard Vieweg, Ann. d. Phys. **74**, 146—170, 1924.

IV. Der Einfluß der im Metall gelösten Gase auf die elektrische Leitfähigkeit.

§ 10. Methode. Der Gedanke, daß die elektrische Leitfähigkeit eines Metalls vom Gasgehalt beeinflußt werden könnte, kam dem Verfasser bei seinen Versuchen über die „inaktiven" Elektroden[1]). Die ersten Untersuchungen wurden an den Glühfäden von Glühlampen gemacht, erst 1918 im physikalischen Laboratorium von Paul Galagans Kollegium (in der Ukraine), dann 1921 bis 1922 in Frankfurt a. M. Aber diese Versuche gaben infolge der komplizierten Struktur des W-Fadens[2]) verschleierte Ergebnisse, deshalb wurde zu Versuchen an Fe, Pt, Cu und Ni-Drähten übergegangen.

Der Grundgedanke war folgender. Wenn das im Metall gelöste Gas einen Teil der Leitfähigkeit übernimmt, so muß die Leitfähigkeitsverminderung bei Temperaturerhöhung durch zwei Faktoren verursacht sein: 1. Zunahme der Molekularbewegung, und 2. Abnahme des Gehaltes an gelöstem Gas. Wenn die Erwärmung aufhört, ist die Wiederherstellung der Leitfähigkeit an zwei Prozesse gebunden: Abnahme der Molekularbewegung, die sehr rasch vor sich geht, und Einsaugen von Gas, das um so langsamer vor sich geht, je besser das Vakuum ist, je weiter die Entgasung getrieben war und je dicker der Draht ist.

§ 11. Apparate und Versuche. Der zu untersuchende Fe-Draht war zur Spirale gewickelt und in der Röhre *R* eingekittet (Fig. 6), welche mit einem Wasserkühler *K* versehen war. Der Innenraum war an die Hochvakuumeinrichtung (Fig. 1) angeschlossen. Der Draht konnte mittels einer Wippe entweder an eine Stromquelle (über einen Widerstand und über ein Amperemeter) oder in den einen Zweig einer Wheatstoneschen Brücke gelegt werden.

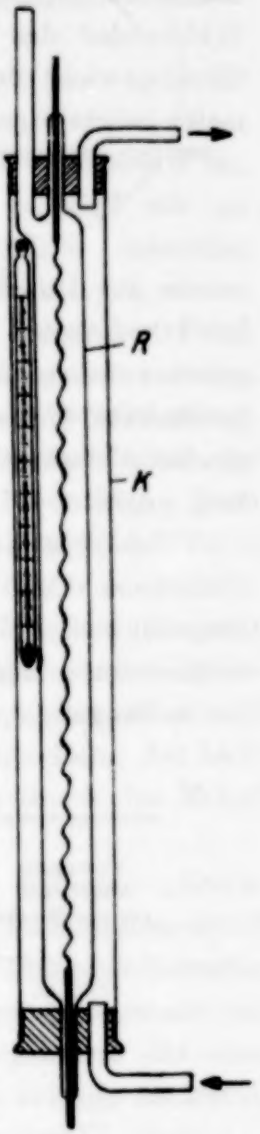


Fig. 6.

Da durch das Glühen des Drahtes Strukturveränderungen auftreten, die den Widerstand des Drahtes im kalten Zustande beeinflussen, wurde

[1]) Al. Janitzky, l. c.
[2]) A. Goetz, Phys. ZS. **23**, 136—142, 1922.

zunächst jeder Draht im Hochvakuum stärker und länger geglüht, als bei dem eigentlichen Versuch, so daß dann keine Strukturveränderungen mehr auftraten.

Nach dem Erkalten wurde die Wheatstonesche Brücke mittels Stöpselwiderstand abgeglichen. Dann wurde der Draht 10 Sek. lang dunkelrot geglüht und wieder an die Widerstandsbrücke gelegt. Da der Widerstand des Drahtes durch das Glühen zugenommen hat, ist das Gleichgewicht der vorher abgeglichenen Brücke gestört; das Galvanometer zeigte einen großen Ausschlag. Um nun ein Maß für die Zeit bis zur Wiederherstellung des ursprünglichen Widerstandes zu erhalten, genügt es, die Zeit zu messen, während derer der Galvanometerzeiger vom äußersten Skalenteil 30 bis auf 0 zurückgeht. Mit einer Stoppuhr wurde der Durchgang des Galvanometerzeigers durch die Skalenteile 30, 20, 10, 5 und 3 beobachtet. Um die Werte in der Nähe des Nullpunktes genauer zu erhalten, wurde beim Skalenteil 5 der der Brücke vorgeschaltete Widerstand von 800 Ω auf 400 Ω und nach der darauf folgenden Ablesung auf 100 Ω verändert. Dann wurde der Draht 160 Sek. lang geglüht.

Tabelle 4 gibt die Daten für einen Fe-Draht von 0,1 mm Durchmesser, Glühstrom 0,220 Amp. Demnach ist die Zeit, bis die Leitfähigkeit ihren ursprünglichen Wert wieder erhält, um so länger, je stärker der Draht entgast ist. Gleicherweise zeigten die Beobachtungen, daß diese Zeit um so länger ist, je dicker der Draht und je besser das Vakuum ist.

Tabelle 4.

Vorschaltwiderstand vor der Brücke	Skalenteile des Galvanometers	Rückkehrzeit des Galvanometerzeigers	
		Der Draht ist 10 Sek. lang geglüht	Der Draht ist 160 Sek. lang geglüht
800 Ω	30	0	0
„	15	1 Min. 50 Sek.	2 Min. 20 Sek.
„	10	3 „ 10 „	3 „ 50 „
„	5	5 „ 40 „	6 „ 30 „
400	5	7 „ 0 „	8 „ 20 „
100	10	9 „ 35 „	11 „ 10 „
„	5	12 „ 40 „	14 „ 50 „
„	3	15 „ 25 „	19 „ 0 „

Diese Versuche wurden mit Ni- und Pt-Drähten wiederholt.

Zwei Drähte in Kompensationsschaltung. Um die bei der Wiederherstellung der Leitfähigkeit möglicherweise auftretenden Schwankungen des Gasdrucks zu kompensieren, wurden Versuche mit zwei

gleichen Drähten gemacht. Jeder der beiden Drähte (Fig. 7) konnte mittels Wippe entweder an die Widerstandsbrücke oder an die Stromquelle gebracht werden. Die Drähte wurden, nach gutem Durchglühen und Erkaltenlassen im Hochvakuum, als Zweige in die Widerstandsbrücke eingeschaltet und die Brücke abgeglichen. Der eine der beiden Drähte wurde jetzt an die Glühstromquelle gelegt und — bei einem der Versuche 10 Min. lang — geglüht; der zweite Draht wurde nur die letzte Minute oder halbe Minute an die Glühstromquelle gelegt. Durch die beiden Drähte floß der gleiche Strom. Da die Drähte von demselben Stück Draht abgeschnitten waren, mußten beide dieselbe Temperatur haben. Dann wurden beide Drähte gleichzeitig an die Widerstandsbrücke gelegt. Das Galvanometer zeigt jetzt einen Ausschlag, und der Durchgang des Zeigers durch bestimmte Skalenteile wurde wie früher beobachtet. Dann wurde die Glühzeit bei beiden Drähten vertauscht. Die Ergebnisse waren dieselben, wie bei den Versuchen mit einem Draht.

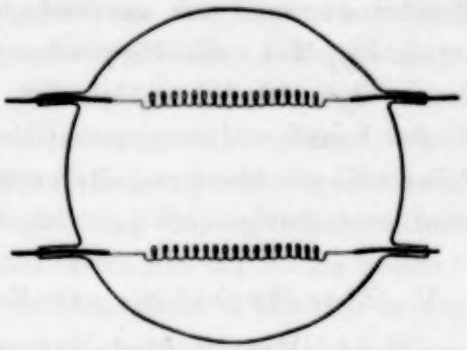


Fig. 7.

Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Bei dem bis jetzt untersuchten Material (Pt, Ni, Fe) verursacht das Ausglühen der Drähte eine Verminderung der Leitfähigkeit. Es läßt sich also jetzt schon mit Bestimmtheit sagen, daß bei dem Prozeß der Wiederherstellung der Leitfähigkeit nach der Entgasung das Einsaugen von Gas durch das Metall eine Rolle spielt.

§ 12. Folgerung. Suhrmann hat in seiner Arbeit[1]) „Beeinflussung des Widerstandes im Hochvakuum geglühter Platinfolien durch Entgasung und Strukturänderung“ gezeigt, daß ein Platinblechstreifen nach längerem Glühen im Hochvakuum einen größeren Widerstand bekommt. Die Ergebnisse von Suhrmann und die Ergebnisse der eben beschriebenen Versuche geben Grund zu der Annahme, daß die im Metall gelösten Gase für die elektrische Leitfähigkeit von Bedeutung sind.

§ 13. Kontaktwiderstand von entgasten sich berührenden Elektroden. Die beiden Elektroden A und B (Fig. 5) wurden im Hochvakuum vor der Entgasung zur Berührung gebracht, eine bestimmte Spannung (etwa 2 Volt) angelegt und die Stromstärke bestimmt. Dann

[1]) Rudolf Suhrmann, ZS. f. Phys. **19**, 1—16, 1923.

wurden beide Elektroden mittels Elektronenbombardements entgast, erneut zur Berührung gebracht und dieselbe Spannung angelegt; der jetzt fließende Strom hatte ungefähr dieselbe Größe wie vorher. Zur Erklärung dieser Erscheinung muß man annehmen, daß während des Umschaltungsprozesses (etwa $1^1/_2$ Min.) die Elektroden genügend Gas eingesaugt hatten (Gasdruck etwa 10^{-4} mm Hg), daß durch die Berührungsstelle ein Strom fließen konnte. Dieser nimmt dann nicht mehr ab, weil beim Stromfluß durch eine geschlossene Leiterkette auch im Vakuum kein Gas ausgetrieben wird — vorausgesetzt natürlich, daß keine Erhitzung stattfindet.

V. Eine Hypothese zur Erklärung dieser Erscheinungen.

§ 14. Die im Metall dissoziierten Gase. Die Versuche des dritten Kapitels (§§ 8 und 9) zeigen, daß das Gas von einer nicht entgasten zu einer entgasten Elektrode in Form von positiven Ionen übergeht. Das gibt uns Grund zu vermuten, daß die Gase, welche im Metall gelöst sind, sich im dissoziierten Zustande befinden. Die im zweiten Kapitel (§§ 4 und 5) beschriebenen Erscheinungen zeigen, daß die entgaste Metalloberfläche keine Elektronen aufnimmt. Wenn diese Oberfläche positive Metallionen enthielte, könnte die Erscheinung nicht stattfinden. Daraus kann man schließen, daß im Metall keine positiven Metallionen vorhanden sind. Man kann sich vorstellen, daß ein Metall ein Dielektrikum mit sehr großer Dielektrizitätskonstante ist. In diesem Dielektrikum sind Gasmoleküle eingebettet; ein Teil dieser Moleküle (oder die Gesamtheit) ist dissoziiert in positive Ionen und Elektronen, und zwar besteht große Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Dissoziation der im Metall gelösten Gasmoleküle eine sehr weitgehende ist, weil der Dissoziationsgrad eines gelösten Stoffes um so größer wird, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist[1]). Es könnte dagegen eingewendet werden, daß die Ionisierungsspannung von Metallen immer kleiner als die von Gasen ist. Diese Ionisierungsspannung ist aber nur für Metalldämpfe bestimmt, und wir wissen nichts über die Ionisierungsspannung der festen oder flüssigen Phase. J. Frenkel[2]) berechnet, daß die Valenzelektronen im festen Metall noch stärker gebunden sind, als im Metalldampf, wenn auch jedes einzelne von ihnen dauernd aus dem Attraktionsbereich des einen Kerns in den eines anderen übergeht.

§ 15. Vorgänge in den Ionenröhren. Infolge der an der

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **36**, 320, 1903; Nernst, Göttinger Nachrichten 1902; Walden, ZS. f. phys. Chem. **54**, 222, 1906.

[2]) J. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.

Röhre liegenden Spannung häufen sich die Elektronen, die aus den dissoziierten im Metall gelösten Gasmolekülen stammen, in der Kathode an, während in der Anode wegen des Elektronenabflusses eine Anhäufung von positiven Gasionen stattfindet. Im Vakuum der Ionenröhre sind immer dissoziierte Gasmoleküle vorhanden. Die positiven Ionen wandern zur Kathode, die negativen zur Anode. Das ist die Ursache des ersten Entladungsstromes. Bei genügend hoher Spannung an der Röhre treten dann die Elektronen (auch die negativen Gasionen) aus der Kathode heraus und vermögen auf ihrem Fluge die in der Röhre befindlichen Gasmoleküle durch Stoß zu ionisieren. Ebenso treten aus der Anode positive Gasionen aus, die ebenfalls — aber in erhöhtem Maße — das Gas in der Röhre dissoziieren, so daß die Hauptmenge dieser dissoziierten Gasmoleküle durch die aus der Anode kommenden positiven Ionen[1]) erzeugt wird.

Es sei im folgenden bezeichnet: 1. als „Oberflächenschicht" der Elektrode eine Schicht von der Dicke gleich dem mittleren Wege, welchen ein Ion (bzw. Elektron) aus dem Innern der Elektrode bis zum Austritt aus der Oberfläche zurücklegen kann, ohne mit einem Metallatom zusammenzustoßen, 2. als „kritische Schichtdicke" eben die Dicke dieser „Oberflächenschicht", und 3. als „Ionen- bzw. Elektronendichte" die Anzahl der in der „Oberflächenschicht" enthaltenen Ionen bzw. Elektronen, bezogen auf das Quadratzentimeter der Elektrodenoberfläche.

Die Ionen- bzw. Elektronendichte hängt nun von folgenden Faktoren ab:

I. Sie steht in direkter Beziehung zu der Elektrodenspannung.

II. Sie wächst, wenn die Elektroden aus dem Röhrenraum Gas einsaugen.

III. Sie nimmt zu durch Transport von Gasionen (bzw. Elektronen) aus dem Innern der Elektroden an die Oberfläche.

IV. Sie nimmt ab infolge der Austritts von Ionen (Elektronen) aus der Elektrodenoberfläche in den Röhrenraum.

Bei einigen Bedingungen, insbesondere durch die Erwärmung der Elektroden, aber auch bei anderen Ursachen (z. B. bei Stromdurchgang) überwiegt Fakor IV. Dadurch wird die Ionendichte kleiner und entsprechend nimmt die Zahl der durch diese Ionen dissoziierten Moleküle des in der Röhre befindlichen Gases ab und der Röhrenstrom wird kleiner, obwohl der Gasdruck in der Röhre hinreichend ist. Erhöht man jetzt

[1]) J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases, § 296, second edition, 1906.

den Druck in der Röhre (Regeneration), so nimmt der Faktor II zu und der Röhrenstrom steigt wieder an. Eine Vermehrung des Röhrenstroms tritt ferner ein, wenn man den Faktor III durch Erhöhung der Röhrenspannung vergrößert. Bei sehr weitgehender Entgasung überwiegt der Faktor IV sehr stark, und es geht kein Strom mehr durch die Röhre.

Eine Elektrode, die wegen ihres Entgasungszustandes nicht mehr als Anode verwendbar ist, kann noch als Kathode dienen, weil

a) das „Volum" des Elektrons sehr klein und deswegen die „kritische Schichtdicke" für Elektronen viel größer als diejenige für Ionen ist;

b) Faktor III wegen der ungleich größeren Elektronenbeweglichkeit viel größere Bedeutung für die Kathode als für die Anode besitzt.

Bei weiterer Entgasung einer solchen Kathode wird schließlich auch die „Elektronendichte" zu klein und der Röhrenstrom hört auf zu fließen.

§ 16. Vorgänge in den Elektronenröhren. Bei den Röhren mit Glühkathode tritt Stoßionisation unter folgenden Bedingungen nicht auf:

A. Das Röhrenvakuum ist so hoch (Gasdruck $< 10^{-4}$ mm Hg), daß die freie Weglänge der positiven Ionen größer als der Elektrodenabstand ist.

B. Die „Ionendichte" der Anode ist so klein, daß ganz wenig oder gar keine Ionen aus der Anode austreten und auch bei ziemlich hohem Gasdruck (etwa 10^{-3} mm Hg) keine merkbaren Stoßionisationen hervorrufen können[1]). Selbstverständlich darf der Gasdruck nicht so hoch sein, daß der Faktor II, § 15 überwiegt.

In den Coolidgeröhren der Technik sind die Bedingungen A und B erfüllt. Andere Röhren mit zwar auch sehr gut entgaster Anode, aber schlechtem Vakuum (Gasdruck etwa 10^{-3} mm Hg) fluoreszieren und flackern bei glühender Kathode und einer Spannung von etwa 80 kV zunächst durch Stoßionisation sofort nach dem Einschalten, weil die Ionendichte wegen des Faktors II groß ist. Allmählich treten jedoch beim Stromdurchgang die Gase aus der Anode aus, die Ionendichte nimmt ab, die Stoßionisation hört auf und die Röhre läuft gut.

Unter bestimmten Bedingungen kann der Vorgang noch anders verlaufen, wenn nämlich die glühende Anode nur klein ist und die Röhre mit der Hochvakuumpumpe in Verbindung steht, oder wenn (in abgeschmolzener Röhre) die Anode wegen Kühlung nicht zum Glühen kommt. In diesen Fällen kann wegen des dauernden Austritts von Ionen aus der Anode ein solcher Zustand eintreten, daß die Ionendichte zu klein

[1]) Dieser Gedanke stammt von Herrn Prof. Dessauer.

wird; die Anode kann nicht mehr alle ankommenden Elektronen aufnehmen. Dann nimmt allmählich der Röhrenstrom ab und hört schließlich ganz auf (Versuche §§ 4 und 5 und Erklärung der Beobachtung an einer Lilienfeldröhre in § 4).

§ 17. Art des in der Anode gelösten Gases. Es erhebt sich nun die Frage, welche Gase in der Anode gelöst sind. Bei der Untersuchung der Gase, welche aus den Elektroden austreten, zeigt das Spektroskop immer die Balmersche Serie des Wasserstoffs[1]). Deswegen könnte man vermuten, daß die Gasionen der Anode H^+-Ionen sind. Das ist auch im Innern des Metalls wahrscheinlich der Fall. Die gesamte Stoßionisation, die in der Ionenröhre auftritt, kann jedoch den Protonen kaum zugeschrieben werden, weil dafür die Dimensionen des Protons zu klein sind. Dagegen kann man annehmen, daß die Protonen auf der Anodenoberfläche mit Elektronen H_2^+-Ionen bilden: diese H_2^+-Ionen treten dann aus der Anodenoberfläche aus und verursachen die Stoßionisation. Diese Vermutung wird durch die Beobachtungen von J. J. Thomson[2]) gestützt. Er fand bei seiner elektromagnetischen Kanalstrahlenanalyse immer die Parabel, welche den H_2^+-Ionen entspricht, gleichgültig, mit welchem Gase seine Röhre gefüllt war.

§ 18. Elektrizitätsleitfähigkeit der Metalle. Legt man die Annahme zugrunde, daß die im Metall gelösten Gase dissoziiert sind, so läßt sich die Metalleitfähigkeit gut den durch die Dissoziation der gelösten Gase freigewordenen Elektronen zuschreiben. Man könnte dagegen einwenden, daß die Menge des im Metall gelösten Gases für die Erklärung der Leitfähigkeit nicht ausreichend sei. Hierzu wären nach den Berechnungen von Herzfeld[3]) etwa 10^{20} freie Elektronen pro Kubikzentimeter des Metalls nötig. Nun hat Skinner[1]) die Menge H_2 zu bestimmen versucht, welche bei Stromdurchgang aus der einen Elektrode einer Ionenröhre austritt. Aus einer Elektrode von 0,15 cm³ Ag trieb er 2 cm³ von H_2 (bei 760 mm und 0°) aus, ohne den weiteren H_2-Austritt bereits merklich beeinflußt zu haben: das entspricht einer Zahl von $8 \cdot 10^{20}$ H-Atomen pro Kubikzentimeter. Die Menge der in einem Metall gelösten Gase ist also weit ausreichend, um bei Dissoziation genügend Elektronen für die Metalleitfähigkeit zu liefern. Der Dissoziationsgrad der gelösten Gase dürfte wegen der großen Dielektrizitätskonstante der Metalle als sehr hoch angenommen werden, wie schon früher gesagt. Die Gasionen

[1]) Skinner, Phys. Rev. **21**, 1, 1905.
[2]) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **24**, 209, 1912.
[3]) K. F. Herzfeld, Phys. ZS. **14**, 1119—1121, 1913.

dürften keinen wesentlichen Anteil an der Leitfähigkeit haben, wie das nach Versuchen von Tolman und Stewart[1]) zu vermuten ist.

Hieraus ist ohne weiteres verständlich, daß schon die geringste Spannung genügt, um einen elektrischen Strom hervorzurufen, auch wenn sich im Stromkreis Stellen bloßer Berührung von Leitern befinden.

Bei tiefen Temperaturen ist die Leitfähigkeit so groß nicht nur wegen der geringeren Beweglichkeit der Metallatome, sondern auch wegen der starken Vergrößerung des Gasgehalts.

Mit dieser Annahme sind auch die Versuche der §§ 11 bis 12 leicht zu erklären. Die dort beschriebenen Effekte sind klein, weil keine Möglichkeit besteht, die Metalle auch im Innern so weit zu entgasen, daß nicht mehr genügend Gaselektronen für die Leitfähigkeit vorhanden sind.

Freie Metallelektronen dürften vielleicht erst bei sehr hohen Temperaturen für die Leitfähigkeit in Frage kommen; dafür spricht der Wehnelt-Richardsoneffekt und die plötzliche Leitfähigkeitszunahme, welche kurz vor dem Schmelzpunkt auftritt.

§ 19. Kontaktpotential. Elektronen-Kaltemission. Gleichviel, welche Prozesse bei der Berührung zweier Metalle stattfinden, der Endprozeß ist immer der Elektronenübergang. In den Versuchen § 8 z. B. ist der erste Prozeß der Übergang der positiven Gasionen von der nicht entgasten in die entgaste Elektrode. In der nicht entgasten Elektrode bildet sich dadurch ein Elektronenüberschuß; dieser ruft nun den durch das Galvanometer gehenden Strom hervor. Bei der Berührung verschiedener nicht entgaster Metalle gehen die Gaselektronen (möglicherweise positive Gasionen) von einem Metall zum andern und geben das Kontaktpotential. Wenn die beiden Metalle gut genug entgast sind, verschwindet das Kontaktpotential fast vollständig[2]).

Die aus Metalloberflächen durch ultraviolette oder α-Strahlung emittierten Elektronen dürften Gaselektronen sein. Wenn die Metalloberfläche gut entgast ist, verschwindet diese Emission fast vollständig. Diese Tatsache ist für ultraviolette Strahlen von Hallwachs und seinen Schülern[3]) und für α-Strahlen von McLennan und Found[4]) festgestellt worden.

---

[1]) Tolman and Stewart, Phys. Rev. **8**, 97, 1916 und **9**, 164, 1917.

[2]) Hughes, l. c.

[3]) Hallwachs, Phys. ZS. **21**, 561—568, 1920; Sende und Simon, Ann. d. Phys. **65**, 697—719, 1921; Rud. Suhrmann, ZS. f. Phys. **13**, 17—34, 1923.

[4]) McLennan and Found, Phil. Mag. (6) **30**, 491—502, 1915.

VI. Zusammenfassung.

1. Der Stromdurchgang durch Hochvakuumröhren mit Glühkathode ist vom Gasgehalt der Anode abhängig; er hört auf, wenn die Anode sehr weit entgast ist.

2. Die Berührung einer stark entgasten Elektrode mit einer weniger entgasten ruft einen Strom hervor in der Richtung von der weniger entgasten zu der stärker entgasten, auch wenn die beiden Elektroden aus demselben Metall bestehen.

3. Ein durch Glühen im Hochvakuum entgaster Draht zeigt eine Widerstandszunahme, welche bei Gasaufnahme verschwindet — ein Beweis dafür, daß die im Metall gelösten Gase an der Leitfähigkeit teilnehmen.

4. Auf Grund dieser Erscheinungen wird die Annahme gemacht, daß die im Metall gelösten Gase dissoziiert sind. Die Versuchsergebnisse werden an Hand dieser Hypothese zu deuten gesucht.

Ich schulde besonderen Dank Herrn Prof. Dr. Fr. Dessauer, Direktor des Instituts, für das Interesse und für die rege Unterstützung, die er meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Ferner ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen herzlichsten Dank Herrn Prof. P. Ehrenfest auszusprechen, welcher mir mit seiner Kritik bei der oben erwähnten Hypothese geholfen hat.

Frankfurt a. M., Universitätsinstitut für physik. Grundlagen der Medizin. November 1924.

Zur lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen.

Von **Z. Gyulai**, zurzeit in Göttingen.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1924.)

Spektrale Verteilung der lichtelektrischen Empfindlichkeit in röntgenbestrahlten Steinsalzkristallen. Die lichtelektrischen Ströme pro Einheit auffallender Lichtdichte werden im Bereiche von $\lambda = 254 - 680\ m\mu$ gemessen (Fig. 3). Das Maximum der lichtelektrischen Wirkung befindet sich bei $0{,}47\ \mu$. Dies Ergebnis gilt sowohl für verschiedene natürliche Steinsalzkristalle, wie aus dem Schmelzfluß kristallisiertes reinstes NaCl (Fig. 4). Individuelle Abweichungen zwischen verschiedenen Kristallen bestehen in der Halbwertsbreite der resonanzähnlichen Kurven. — **Änderungen in der spektralen Verteilung durch kurzwellige Vorbestrahlung.** Nach Vorbestrahlung mit lichtelektrisch wirksamem Licht mit oder ohne elektrisches Feld erstreckt sich die Empfindlichkeit weiter ins Gebiet langer Wellen (Fig. 5). Die Messungen gehen über das von Röntgen erreichte dadurch hinaus, daß die Kristalle vor jeder Einzelmessung in einen wohldefinierten Ausgangszustand versetzt werden konnten. Auf die Deutung dieser Erscheinung durch die inzwischen aufgefundene Phosphoreszenz röntgenbelichteten Steinsalzes wird kurz hingewiesen.

§ 1. Röntgen und Joffe haben entdeckt, daß gewisse Kristalle durch Röntgenlicht derart verändert werden, daß sie hinterher bei Bestrahlung mit sichtbarem Lichte im elektrischen Felde Erscheinungen aufweisen, die man heute unbedenklich als lichtelektrische Leitung bezeichnen kann.

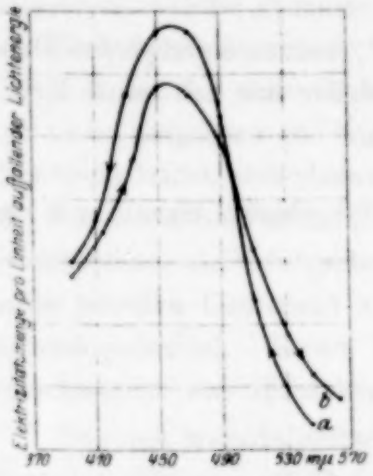


Fig. 1.
Natürliches NaCl
nach Röntgen.

Für den Fall des NaCl hat Röntgen diese Erscheinung sehr ausführlich untersucht und ihre spektrale Verteilung festgestellt. Die Fig. 1 gibt die beiden Kurven *a* und *b*, in denen Röntgen seine Ergebnisse selbst zusammengefaßt hat[1]). Die Pfeile zeigen von längeren Wellenlängen angefangen die Reihenfolge der Messungen. — Zum Verständnis der noch nicht recht befriedigenden Ergebnisse muß man die Schwierigkeiten kennen, mit denen Röntgen zu kämpfen hatte: Der lichtelektrische Strom war zeitlich nicht konstant. Röntgen[2]) hat dafür drei verschiedene Ursachen aufgefunden und klar auseinandergehalten:

[1]) Röntgen hatte Sonnenlicht benutzt und die Energie der verschiedenen Spektralbezirke den Messungen Langleys entnommen.

[2]) W. C. Röntgen und A. Joffe, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1, 1921.

1. Der vom Röntgenlicht geschaffene Zustand, kurz die „Färbung“ [1]) genannt, verschwindet langsam im Laufe der Zeit. Außerdem wird die „Entfärbung“ [2]) durch lichtelektrisch wirksames Licht beschleunigt [3]).

2. Der lichtelektrische Strom ruft eine Polarisation hervor. Es entstehen innere Gegenfelder, sobald sich Ladungen im Felde in entgegengesetzter Richtung bewegen.

3. Die Bestrahlung mit lichtelektrisch wirksamem Licht ruft eine zeitweilige Empfindlichkeitsabnahme des Kristalles, eine „Ermüdung“, hervor. Im Dunkeln folgt ihr im Laufe von Stunden eine Erholung.

Röntgen hat sich sehr bemüht, diese drei Fehlerquellen auszuschalten. Geglückt ist es ihm im wesentlichen für die Polarisation. Hier ermittelte er am Schluß jeder Einzelmessung die Elektrizitätsmenge, die hinterher bei kurzgeschlossenen Elektroden, aber unveränderter Lichteinwirkung in entgegengesetzter Richtung floß. Diese Elektrizitätsmenge addierte Röntgen zu der vorher im äußeren Felde beobachteten. Das Verfahren hatte gleichzeitig den Vorteil, daß die Polarisation während der feldfreien Belichtung wieder zurückging und so während längerer Meßreihen nicht durch Summierung beliebig anwachsen konnte. Ersichtlich steht dem gegenüber der Nachteil, daß die beiden anderen Fehlerquellen, Entfärbung und Ermüdung, durch die feldfreie Belichtung vergrößert werden. Das hat Röntgen wohl beachtet, und er deutet auch so die unbefriedigende Reproduzierbarkeit seiner Messungen. Die von ihm gewählte zeitliche Mittelbildung ist nur ein Notbehelf.

Nun hat es sich aber bei anderen Untersuchungen über lichtelektrische Leitung stets bewährt, zur Wiederherstellung der Ausgangsverhältnisse im Kristall Belichtungen mit langen Wellen (rot oder ultrarot) einzuschalten [4]). Dieser Kunstgriff bewährte sich auch beim Steinsalz auf das beste. Das Ergebnis ist daher, wie § 2 zeigen wird, eine weitgehende Reproduzierbarkeit der spektralen Verteilungskurve.

§ 2. Die Versuchsanordnung [5]) bestand aus einem Doppelmonochromator mit verschiebbarem Mittelspalt. Es stand sowohl achromatische

[1]) Die „Färbung“ macht sich nur nach intensiver Röntgenbestrahlung durch ein bräunliches Gelb bemerkbar.

[2]) Bei Temperaturen von einigen hundert Grad verläuft die „Entfärbung“ in Bruchteilen einer Minute und die dabei frei werdende Energie erscheint zum Teil als helles Thermolumineszenzlicht.

[3]) Neuerdings bestätigt durch P. L. Bayley, Phys. Rev. **24**, 495, 1924.

[4]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 123, § 3, 1920.

[5]) Ein Teil der Apparate wurde aus Mitteln beschafft, die Prof. Pohl dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft verdankt.

Glasoptik wie Quarzoptik zur Verfügung. Als Lichtquelle diente eine Wolframspirallampe (100 Watt) und eine Hg-Lampe (500 Watt). Im Ultravioletten wurde als Lichtklappe ein Glas-Quarz-Differenzfilter nach Rubens [1]) benutzt.

Die Kristalle hatten eine Größe von etwa 10 . 5 . 3 mm. Sie waren je 30 Min. lang in 30 cm Abstand von einer Wo-Antikathode bestrahlt worden. Die Elektroden (10 . 5 mm) bestanden nach Röntgens Vorbild aus einer Graphitschicht auf mattierter Unterlage. Der Isolation halber befanden sich die Kristalle in einem kleinen, um den oberen Teil des Kristallträgers herumgebauten heizbaren Kasten ($T \sim 60^0$). Sie konnten nach jeder Messung mit einem Handgriff gegen die Thermosäule ausgetauscht werden.

Die Ergebnisse sind zunächst in Tabelle 1 wiedergegeben. Diese Darstellung erscheint notwendig, weil zum Teil Energiewerte sehr verschiedener Größe benutzt wurden, insbesondere sehr kleine im violetten Teil der Wo-Lampe.

Tabelle 1.

Reihenfolge der Messungen	Wellenlänge mμ	Auffallende Energie E cal . 10^{-7}	Beobachtete Elektrizitätsmenge Q Coulomb 10^{-12}	$\frac{Q}{E}$ $10^{-6}\ \frac{\text{Coul}}{\text{cal}}$
3	254	54,5	7,7	1,4
4	313	230,0	65,1	2,8
5	365	240,7	169,5	7,0
2	405	60,8	138,4	22,7
1	436	38,0	196,0	51,5
17	440	8,25	42,4	51,5
16	458	17,2	111,8	65,0
15	465	9,5	69,2	73,0
14	472	11,9	84,8	71,0
13	479	14,6	96,2	66,0
12	485	17,2	107,9	62,5
11	513	60,0	202,3	37,2
10	543	85,8	119,3	13,9
7	546	162,0	181,0	11,2
20	561	143,0	88,5	6,2
9	563	110,3	61,5	5,6
6	579	374,0	100,0	2,7
8	581	130,0	27,0	2,1
19	618	374,0	19,2	0,5
18	688	787,0	15,4	0,2

Der Kunstgriff der langwelligen Bestrahlung ($\lambda > 760\,\text{m}\mu$) bei kurzgeschlossenen Elektroden zwischen den Einzelmessungen ist lediglich eine Maßnahme, die die Summierung der Störungen im Laufe längerer

[1]) Ann. d. Phys. (4) 8, 1, 4, 1902.

Meßreihen verhindert. Sie bietet keinen Schutz dagegen, daß Polarisation und Ermüdung, soweit sie sich schon während der Einzelmessung herausbilden, die gemessene Elektrizitätsmenge zu klein erscheinen lassen. Ein Einfluß von Polarisation und Ermüdung während der Einzelmessung zeigt sich sofort darin, daß die Elektrizitätsmenge weniger als proportional der eingestrahlten Lichtenergie ansteigt [1]), oder mit anderen Worten, der lichtelektrische Strom zeitlich abnimmt. Überlegung und Beobachtung ergeben übereinstimmend, daß die zeitliche Abnahme des lichtelektrischen Stromes wesentlich durch die Höhe der zuvor durchgeflossenen Elektrizitätsmenge bedingt wird, nicht aber von Wellenlänge, Bestrahlungsdauer oder Lichtdichte abhängt. Wir geben zum Beweis die Fig. 2. Sie zeigt, daß „Ermüdung" und „Polarisation" in dem betreffenden Kristall sich erst bemerkbar machen, wenn mehr als $40 \cdot 10^{-11}$ Coulomb durch ihn hindurchgeflossen sind. Es wurden daher die Energiedichten (Veränderung der Bestrahlungsdauer war weniger bequem) durch Siebblenden stets so weit erniedrigt, daß die maximale hindurchfließende Elektrizitätsmenge stets hinter dem zulässigen Grenzwert zurückblieb.

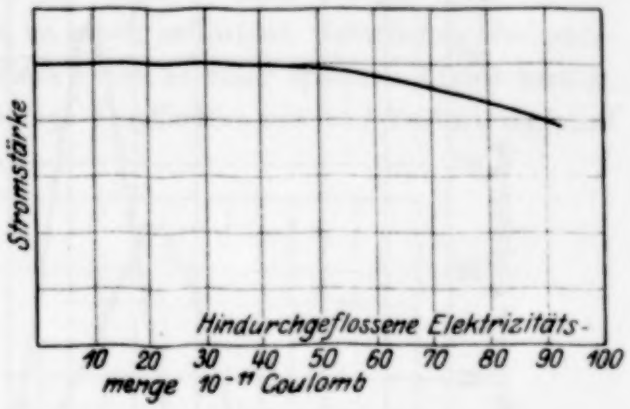


Fig. 2.

Die Fig. 3 gibt das Ergebnis als Kurve. Die Ähnlichkeit dieser Kurve mit der des selektiven Photoeffektes ist überraschend [2]), ihre Übereinstimmung mit Röntgens Messungen, die auf einen engeren Spektralbereich beschränkt waren (Fig. 1), befriedigend.

§ 3. Kurve 3 war an natürlichem Steinsalz aus Wielicka gewonnen. Sie stellt [3]) wohl im wesentlichen das Absorptionsspektrum fein verteilten

[1]) Vgl. dazu J. Bingel, ZS. f. Phys. **21**, 229, Fig. 7, 1924.

[2]) Gudden und Pohl werden demnächst auf die Frage dieses Zusammenhanges eingehen. Sie haben die Erscheinungen des selektiven Photoeffektes der Alkalimetalle, die man bisher nur in Vakuumzellen nach Elsters und Geitels Vorgang erzeugen konnte, schon seit Jahren auch im Innern fester Körper, genauer in der Grenzschicht zweier fester Körper, nachweisen und ausmessen können.

[3]) Falls auch hier jedes Lichtquant ein Elektron liefert, wie das von Gudden und Pohl für die lichtelektrische Leitung im Diamant und Zink nachgewiesen worden ist. ZS. f. Phys. **17**, 331, 1923.

Natriums dar, das vom Röntgenlicht aus dem Kristallgitter ausgeschieden worden und nun, zum Teil vielleicht sogar in Form einzelner neutraler Atome, in das Ionengitter des Steinsalzes als Fremdkörper eingesprengt ist [1]).

Diese Vermutung würde eine starke Stütze gewinnen, falls sich auch an reinsten synthetischen NaCl-Kristallen das gleiche Bild der spektralen

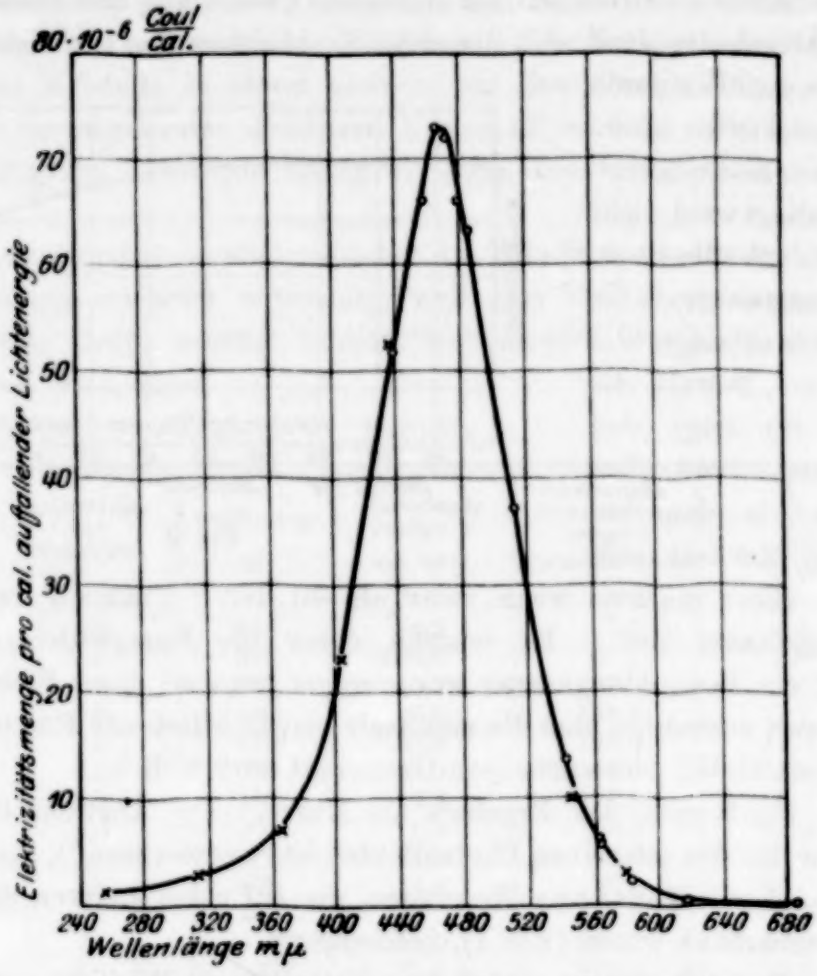


Fig. 3. Natürliches NaCl, Nr. 3 (3 × 5,8 × 12,7 mm).
× Hg, ○ Wo } Lampe. Feldstärke = 1900 Volt/cm.

Verteilung nachweisen ließe, wie an dem natürlichen Mineral, bei dem stets der Verdacht vorliegt, daß unbekannte Beimengungen eine wesentliche Rolle spielen.

Herr Vészy hat im Tammannschen Institut NaCl purissimum von Merck im Platintiegel geschmolzen und durch langsame Abkühlung völlig

[1]) K. Przibram, ZS. f. Phys. **20**, 196, 1923, insbes. S. 204.

klare, glatt spaltende Kristalle erzielt. Seiner Freundlichkeit verdanken wir etliche sehr schöne synthetische Kristalle. Sie wurden 5 Minuten in 17 cm Abstand von der Wo-Antikathode eines technischen Rohres mit Röntgenlicht bestrahlt. Ihre gelbbraune Färbung glich der des natürlichen Steinsalzes, erwies sich aber als erheblich weniger haltbar.

Fig. 4 gibt die Ergebnisse. Wie man sieht, ist die Empfindlichkeit geringer als in Fig. 3. Das Maximum liegt an der gleichen Stelle, der Verlauf der Kurve ist im ganzen ein wenig flacher, das Maximum ist relativ zu den Gebieten kurzer und langer Wellen weniger hoch.

Analoges beobachtet man an stark entfärbten natürlichen Steinsalzkristallen. Wir kommen auf diese Dinge in einer späteren Arbeit zurück, in der wir die Beziehung zwischen Empfindlichkeit und Verfärbungsgrad

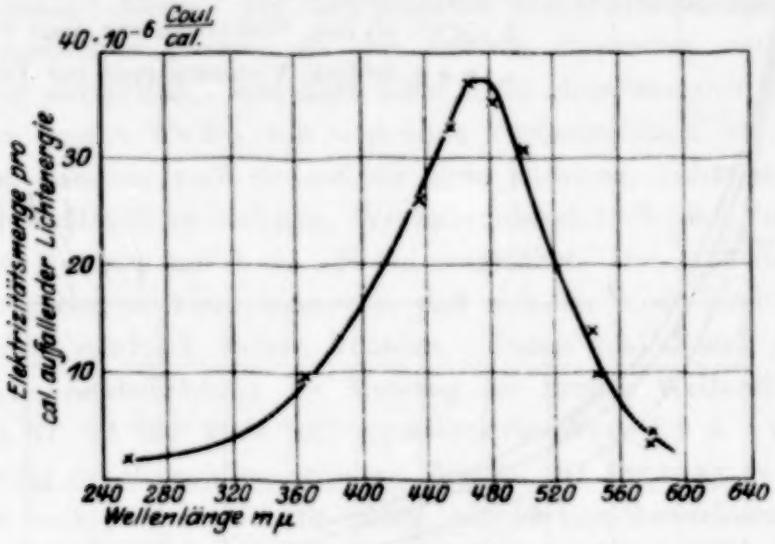


Fig. 4. Synthetisches NaCl (3 × 6,7 × 11,5 mm).
Feldstärke 1900 Volt/cm.

klarzustellen hoffen. Einstweilen halten wir jedoch das Ergebnis für gesichert, daß synthetische NaCl-Kristalle großer Reinheit grundsätzlich die gleiche spektrale Verteilung ihrer lichtelektrischen Empfindlichkeit zeigen, wie das natürliche, von Röntgen untersuchte Steinsalz.

§ 4. Wir haben oben gesagt, daß die Einschaltung langwelliger Bestrahlung zur Wiederherstellung des Ausgangszustandes führt, d. h. in kurzer Zeit eine vollständigere Erholung bewirkt, als sie Röntgen durch vielstündiges Liegenlassen der Kristalle im Dunkeln zu erzielen vermochte. Es kam darauf an, die Wirkung langwelligen Lichtes genauer elektrisch zu verfolgen. Zu diesem Zwecke wurde die Wirksamkeit der langen Wellen ermittelt, einmal, wenn der Kristall zuvor stark lichtelektrisch wirksames Licht erhalten hatte, andererseits wenn er völlig

erholt war. Unterschieden wurden weiterhin zwei Fälle: a) die lichtelektrisch wirksame Vorbestrahlung erfolgt im Feld (also „Ermüdung" und „Polarisation") und b) ohne Feld (also „Ermüdung" allein).

Wir behandeln zunächst den Fall b). Der Kristall wurde ohne äußeres Feld jeweils 30 Sekunden mit der stark lichtelektrisch wirksamen Wellenlänge 436 mμ vorbestrahlt. Dann wurde die Spannung angelegt und die Wirksamkeit einer bestimmten langen Welle gemessen. Es

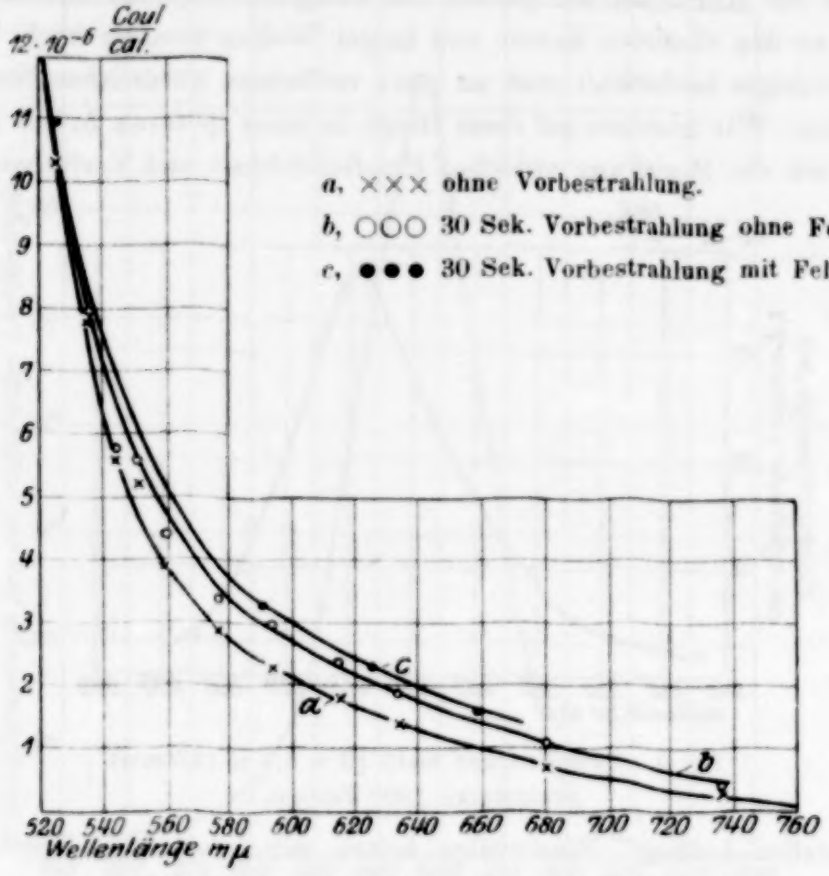


Fig. 5. Natürliches NaCl, Nr. 2 (2,3 × 3,6 × 12 mm).

folgte ultrarote Bestrahlung (Bogenlicht mit Hartgummifilter ohne Feld), um den Ausgangszustand wieder herzustellen. Dann kam wieder die blaue Vorbestrahlung und Messung einer weiteren Wellenlänge usw. Fig. 5 zeigt in Kurve *a* eine Wiederholung der für einen anderen Kristall in Tabelle 1 und Fig. 3 dargestellten Messungen am „erholten" Kristall. Kurve *b* zeigt dagegen die entsprechende spektrale Verteilung am vorbestrahlten Kristall. Man sieht, wie sich nunmehr die Wirksamkeit des Lichtes erheblich weiter ins Gebiet langer und zum Teil vorher unwirksamer Wellenlängen erstreckt. Im Gebiet der maximalen Wirkung

und auf der kurzwelligen Seite ist dagegen kein Unterschied festzustellen. Das letztgenannte Ergebnis wurde durch gesonderte Messungen bei $\lambda = 254\,\mathrm{m}\mu$ sichergestellt. Die Vorbestrahlung wurde dabei in so mäßigen Grenzen gehalten, daß Ermüdung noch keine nennenswerte Verringerung der Ströme bewirkte.

Das wesentliche Ergebnis ist, daß die erhöhte Wirksamkeit der langen Wellen selbst zur Beseitigung dieser Erhöhung führt, und zwar für Wellen $> 760\,\mathrm{m}\mu$ praktisch vollständig. Der Kristall kommt wieder in seinen Ausgangszustand.

Etwas verwickelter liegen die Dinge im Falle a), wenn die Vorbestrahlung im elektrischen Felde erfolgt. Jetzt tritt eine erhebliche „Polarisation" hinzu. Die beobachteten Elektrizitätsmengen sind nunmehr wesentlich kleiner, als der äußeren Spannung und der Lichtintensität entspricht. Man darf daher nicht ohne weiteres die Wirksamkeit der langen Wellen mit und ohne Vorbestrahlung miteinander vergleichen, sondern muß sie auf die einer kürzeren, lichtelektrisch wirksameren Wellenlänge beziehen. Wir haben daher nach jeder Vorbestrahlung erst eine Messung mit $\lambda = 436\,\mathrm{m}\mu$ ausgeführt. Die Elektrizitätsmengen wurden dabei so klein bemessen, daß sich die Vorbestrahlungsverhältnisse nicht merklich ändern konnten. Daran schloß sich dann jeweils ohne Zwischenbelichtung die Messung der langen Wellenlänge an. In der Fig. 5c ist der stets gut reproduzierte Wert für $\lambda = 436\,\mathrm{m}\mu$ mit dem zuvor erhaltenen am erholten Kristall zur Deckung gebracht. Man erkennt auch jetzt wieder die völlig gleichartige Ausdehnung der Wirksamkeit ins Gebiet langer Wellen am vorbestrahlten Kristall.

Die hier gefundene Empfindlichkeitsverlagerung ist natürlich ganz dieselbe wie Röntgens rätselhafte „Nachwirkung von Blau auf Rot". Wir haben nur den wesentlichen Fortschritt erzielt, die spektrale Verteilung durchweg von definierten Ausgangszuständen aus messen zu können. Wir gehen das eine Mal von einem Kristall aus, der durch bestimmte Vorbestrahlung in bestimmtem Betrage verändert worden ist; das andere Mal von einem Kristall, in dem durch feldfreie langwellige Vorbestrahlung ($\lambda > 760\,\mathrm{m}\mu$) alle Veränderungen wieder rückgängig gemacht worden sind. Die langen Wellen wirken eben nur in dem durch kurze Wellen veränderten Kristall, nicht im unveränderten Kristall (vgl. Fig. 5). Röntgen hingegen ging bei seinen Messungen schrittweise von langen zu kurzen Wellen und wieder zurück und hatte daher eine stetig wechselnde und unbekannte Vorgeschichte seines Kristalles.

§ 5. Die große Übereinstimmung der in § 4 gemachten Beobachtungen mit den Messungen von Gudden und Pohl[1]) am Diamanten ist offensichtlich. Hier wie dort tritt eine Empfindlichkeitssteigerung für lange Wellen als Folge lichtelektrischer Elektronenabspaltung ein. Auffallend und abweichend ist dabei die Tatsache, daß beim NaCl auch Vorbestrahlung ohne Feld quantitativ die gleiche Wirkung hat wie die Bestrahlung im Feld. Ein derartiges Verhalten zeigen aber auch die phosphoreszierenden Zink- und Erdalkalisulfide, die zur Gruppe der lichtelektrisch leitenden Kristalle mit hohem Brechungsindex ($n > 2$) gehören. Es ist daher eine schöne Bestätigung der Auffassung von Gudden und Pohl[2]) über Zusammenhang von Phosphoreszenz und lichtelektrischer Leitung, daß sich auch das röntgenbestrahlte Steinsalz als typischer Phosphor herausstellt. Herr Frum behandelt diese Dinge in seiner eben abgeschlossenen Dissertation.

Aus diesem Parallelismus zwischen röntgenbestrahltem NaCl und den Kristallphosphoren mit hohem optischen Brechungsindex darf man jedoch zunächst noch nicht schließen, daß nun die gesamten Leitungsvorgänge in den beiden von Gudden und Pohl[3]) unterschiedenen Kristallgruppen identisch sind. Wir verweisen nur auf das Fehlen einer Sättigungsspannung im NaCl und unsere Unkenntnis des Zusammenhanges zwischen Lichtabsorption und Elektrizitätsmenge.

Göttingen, I. Physikal. Institut der Universität, Dezember 1924.

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924.
[2]) Ebenda **3**, 98, § 4, 1920; **4**, 206, § 5, 1921.
[3]) Ebenda **16**, 170, § 1, 1923.

Intensitätsmessungen in Multipletts.

Von **R. Frerichs** in Bonn.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1924.)

Es wird gezeigt, wie sich bei dem bekannten Utrechter spektralphotometrischen Verfahren die „Rauchglasabschwächer" durch „Raster" in Verbindung mit den astigmatischen Eigenschaften des Konkavgitters ersetzen lassen. Die Anwendung auf zwei Ca- bzw. Cr-Gruppen ergibt auch hier die Gültigkeit der Burger-Dorgeloschen Intensitätsregel.

In jüngster Zeit haben eine Reihe von Untersuchungen, die im Utrechter Physikalischen Institut ausgeführt worden sind, zu wichtigen quantenmäßigen Beziehungen zwischen den Intensitäten der einzelnen Komponenten mehrfacher Spektrallinien geführt[1]). Die dabei benutzte Methode ist folgende: Die Lichtquelle projiziert eine Reihe von Rauchgläsern bekannter Absorption auf den Spalt eines stigmatischen Spektrographen. Dadurch zerfällt eine jede Spektrallinie in eine Reihe von Feldern bekannter Intensitätsabstufung; der graphisch durchgeführte Vergleich von Stellen gleicher Schwärzung bei verschiedenen Spektrallinien ergibt dann die relativen Intensitäten. Es ist bemerkenswert, daß diese Methode sowohl unabhängig von der Konstanz der Lichtquelle („Intermittenzeffekt") als auch bei Beschränkung auf spektralhinlänglich benachbarte Linien, von den Eigenschaften der photographischen Platte (Gradation) ist.

Diese Methode ist in zwei Richtungen begrenzt: Erstens beschränkt die Verwendung von Rauchgläsern die Anwendbarkeit auf das verhältnismäßig enge Intervall 4300 bis 6500 Å.-E., so daß gerade das spektroskopisch besonders interessante Gebiet im Ultraviolett der Untersuchung verschlossen ist. Zweitens schließt die Notwendigkeit der punktweisen Abbildung des Spektrographenspaltes gerade das leistungsfähigste Spektroskop, das Konkavgitter, infolge seines Astigmatismus aus, sofern man es nicht etwa nach Dorgelos[2]) Vorbild (l. c.) unter

[1]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung in A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl. 1924, S. 649.

[2]) Dorgelo, Diss. Utrecht, 1924, ferner Literaturangaben bei Sommerfeld l. c.

Verzicht auf größtmögliche Dispersion mit Linsen oder Hohlspiegeln kombiniert.

Es gelingt nun durch einen einfachen Kunstgriff, gerade den störenden Astigmatismus des Konkavgitters zur Vermeidung der Rauchgläser mit ihren erwähnten Nachteilen zu benutzen, so daß auf diese Weise relative Intensitätsmessungen vom äußersten Rot bis ins Ultraviolett bei großer Dispersion möglich sind[1]).

Zu den Messungen wurde ein sehr lichtstarkes Konkavgitter ($r = 6{,}4$ m, $13{,}3 \times 7{,}5$ cm² geteilte Fläche, Disp.: 1 Å.-E. $= 0{,}38$ mm in erster Ordnung) in der bekannten Bonner Aufstellung benutzt[2]). Gitter und Kassette liegen dabei diametral gegenüber, während sich der Spalt auf dem Rowlandschen Kreis bewegt. Dann entspricht einem jeden Punkte in der Kassette sowohl eine vertikale Brennlinie, der Spalt, als auch eine horizontale, die Tangente an die Kassette[3]). Ein innerhalb

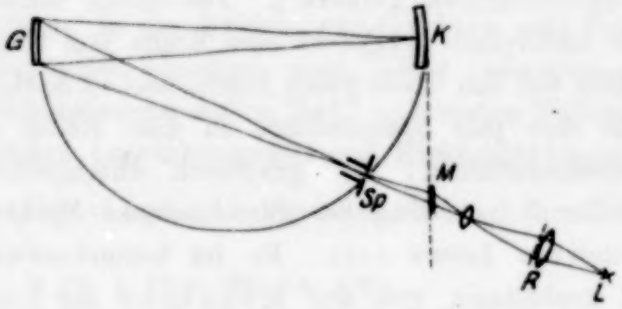


Fig. 1.

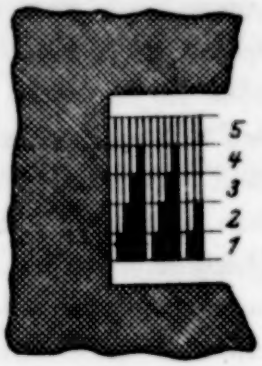


Fig. 2.

des Strahlenkegels: Spalt (Sp) — Gitter (G) (Fig. 1) auf der Tangente liegender leuchtender Gegenstand wird also nach seiner horizontalen Struktur scharf in der Kassette abgebildet, während die vertikale verschwindet. An diese Stelle wird nun auf eine Mattscheibe *M* ein Raster *R* durch die zu untersuchende Lichtquelle projiziert. Dieses Raster, von dem Fig. 2 einen Teil zeigt, läßt in den fünf mittleren horizontalen Streifen Lichtmengen durch, die sich wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5 ver-

[1]) Über die Methode ist in der Sitzung des Gauverbands Rheinland der Deutschen Physikalischen Gesellschaft vom 22. November 1924 von mir berichtet worden.

[2]) H Konen, ZS. f. wiss. Photogr. **1**, 325, 1903.

[3]) I. L. Sirks, Astr. and Astrophys. **13**, 763, 1894; ferner F. L. Wadsworth, Astrophys. Journ. **3**, 47, 1896.

halten, während die oberen und unteren Streifen zur Kontrolle der gleichmäßigen Beleuchtung dienen. Für die vorläufigen Messungen wurde eine derartige Teilung, an Stelle der günstigeren geometrischen 1 : 2 : 4 : 8 usw., mit der Teilmaschine in eine geschwärzte Photoplatte eingraviert[1]). Auf diese Weise zerfällt eine jede Spektrallinie, ähnlich wie bei dem Utrechter Verfahren, in sieben Teile, zwei Kontrollstreifen (oben und unten) und fünf Meßstreifen, die, unabhängig von der Wellenlänge, Intensitäten: 1 : 2 : 3 : 4 : 5 entsprechen, wobei die Rasterstruktur vollständig verschwindet. Zur Auswertung dient das von Dorgelo l. c. entwickelte graphische Verfahren[2]). Die Photometrierung der vorliegenden Aufnahmen geschah teilweise mit dem Registrierkomparator der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, hauptsächlich jedoch durch direkten Vergleich der einzelnen, hierfür mit breiterem Gitterspalt aufgenommenen Felder mit einem photographisch hergestellten Stufenkeil[3]) geringen Anstiegs unter einem Mikroskop (7fach), eine Methode, die recht brauchbare Resultate ergibt, da es ja bei der Dorgeloschen Methode nur auf Vergleich von Stellen gleicher Schwärzung ankommt. Um einen Überblick über die Brauchbarkeit der Methode zu haben, wurde das kontinuierliche Spektrum einer konstant belasteten Halbwattlampe bei gleichbleibender Belichtungszeit und variierter Spaltbreite (1 : 2 : 3 : 4 : 5) aufgenommen, wobei sich innerhalb der durch Ungenauigkeiten im Raster bedingten Fehler das erwartete Abstufungsverhältnis 1 : 2 : 3 : 4 : 5 ergab.

Nach dieser Methode wurden, im Rahmen einer systematischen Untersuchung der Intensitätsverhältnisse der komplizierteren Multiplettypen, vorläufig zwei Gruppen dd' bzw. DD' des Calciums und Chroms untersucht. Für die Auswahl dieser beiden Typen kamen verschiedene Gesichtspunkte in Betracht. Einerseits führt die Untersuchung derartiger symmetrischer Gruppen wohl am ersten zur Auffindung der noch fehlenden Zusatzregeln, die in Ergänzung des Burger-Dorgeloschen Intensitätsschemas die relativen Intensitäten komplizierterer Multipletts eindeutig festlegen, andererseits lassen sich die genannten Gruppen verhältnismäßig leicht in ihrer natürlichen Intensitäts-

[1]) Inzwischen ist von Zeiss-Jena ein Raster 1 : 2 : 4 : 8 : 16 auf einer Quarzplatte hergestellt worden, mit dem die Messungen im Ultraviolett fortgesetzt werden.

[2]) H. C. Burger und P. H. van Cittert, Kon. Ak. van. Wet. Amsterdam, 22, Nr. 5, 1920; ferner Dorgelo, l. c.

[3]) Den Hinweis auf die Verwendung eines derartigen Keiles, verdanke ich Herrn Dr. R. Mecke.

verteilung erhalten. Es zeigt sich nämlich immer wieder, wie stark Intensitätsverhältnisse durch Selbstabsorption verzerrt werden können. So ergab beispielsweise eine Untersuchung der bekannten Calciumgruppe pp' bei 4300 Å.-E.[1]), daß zwar die stärkste Linie 4304 Å.-E. mit abnehmender Dampfdichte des Bogens relativ zu den anderen Linien zunimmt, jedoch nicht den zu erwartenden Wert erreicht. Die dd'-Gruppe 5600 Å.-E. des Calciums neigt nur wenig zu Selbstumkehr und ebenso läßt sich die Chromgruppe 3900 bei geringer Dampfdichte in der zu erwartenden Intensitätsverteilung erhalten. Die Tabelle 1 enthält die relativen Intensitäten der Calciumgruppe nach drei verschiedenen Aufnahmen zusammengestellt. Die beiden letzten Spalten dienen zum Vergleich mit den entsprechenden Werten einer noch unveröffentlichten Utrechter Messung und den theoretisch zu erwartenden[2]).

Tabelle 1.

λ	Pl. 1	Pl. 2	Pl. 3	Utrecht. Mess.	Erwart.
5584	11,8	12	11,4	14	13
5590	100	100	100	100	100
5592	9,4	9,6	9,3	13	12
5596	56	56	54	56	56
5600	33,3	33,3	30,3	37	36,5
5603	11,8	12,0	11,4	15	13
5605	11,8	12,0	11,4	13	12

Das folgende Schema zeigt die gute Übereinstimmung mit der Summenregel für die d- und d'-Terme.

j		d' 7	d' 5	d' 3	Mess.	Erwart.
d	7	100	11,7		111,7	105
					:	:
	5	11,7	55,3	11,7	78,7	75
					:	:
	3		9,4	32,3	41,7	45
Mess.		111,7	: 76,4	: 44,0		
Erwart.		105	: 75	: 45		

[1]) Paschen-Götze, S. 76.
[2]) Vgl. Sommerfeld, l. c., S. 655.

Die Chromgruppe 3900 Å.-E. ist angegeben bei H. Gieseler und gleichzeitig bei A. Sommerfeld[1]) und ist als Kombination zweier D-Terme aufzufassen.

j	D' 4	3	2	1	0
D 4	3919,314 25507,60	3941,639 25363,14			
3	3886,936 25720,03	3908,902 25575,51	3928,786 25446,07		
2		3883,41 25743,41	3903,091 25613,57	3921,187 25495,38	
1			3885,361 25730,49	3903,306 25612,20	3916,384 26526,68
0				3894,179 25672,22	

Tabelle 2 enthält die relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten dieser Gruppe, bezogen auf 3919 Å.-E. = 100.

Tabelle 2.

λ	Pl. 1	Pl. 2	Bem.	Mittel
3883	36	37		36,5
3885	26	28	überlagert	27
3887	22	24		23
3894	13,5	14		13,7
3903 3903,3	22	23	nicht getrennt	22,5
3909	45	47		46
3916	13,5	14		13,7
3919	100	100		100
3921	20	22		21
3928	33	31		32
3941	24	25		24,5

Die Linie 3885,361 ist zu stark gemessen, da sie durch eine benachbarte Linie überlagert wird. Ebenso konnte der Spalt, mit Rücksicht auf das vorläufige Graukeilphotometer, nicht so eng genommen werden, daß die Linien 3903,091 und 3903,306 getrennt wurden. In der Tabelle ist daher die Summe der Intensitäten beider Linien angegeben. Das

[1]) H. Gieseler, Ann. d. Phys. **69**, 149, 1922; A. Sommerfeld, ebenda **70**, 50, 1923.

folgende Schema zeigt die schöne Übereinstimmung der Intensitätsverteilung mit der Summenregel.

j		D' 4	3	2	1	0	Mess.	Erwart.	$2j+1$
D	4	100	24,5				124,5	126	9
							:	:	:
	3	23	46	32			101	98	7
							:	:	:
	2		36,5	$\sim$ 19,5	21		77	70	5
							:	:	:
	1			$<$ 27	$\sim$ 3	13,7	43,7	42	3
							:	:	:
	0				13,7		13,7	14	1
Mess.		123	107,0	78,5	37,7	13,7			
Erwart.		126	98	70	42	14			
$2j+1$		9	7	5	3	1			

Es ist bemerkenswert, daß die Intensität mit steigender innerer Quantenzahl nur in der Symmetrielinie stetig ansteigt, während die dazu parallelen Reihen nach einem Maximum bei (3,2) bzw. (2,3) wieder abnehmen. Über die Fortführung der Untersuchung mit dem erwähnten auf Quarz geteilten Raster unter Benutzung des registrierenden Mikrophotometers soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden, es sei nur noch nebenbei erwähnt, daß sich auch für das violette Kaliumdublett 4044 bis 4047 Å.-E., das als Verunreinigung im Spektrum auftrat, das Intensitätsverhältnis 100 : 50 genau ergab.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, 15. Dezember 1924.

Elektrische Ströme durch Vakuumstrecken.

Von **Hermann Rohmann** in Hann. Münden.

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1924.)

Der Stromübergang zwischen Metallelektroden von kleinem Abstand bei relativ niedrigen Spannungen zeigt in hohem Vakuum folgende Merkmale: Bei konstantem Elektrodenabstand ist die Klemmspannung in weiten Grenzen unabhängig von der Stromstärke. Sie ist ferner dem Elektrodenabstand proportional. Für Spannungen, die kleiner sind als die zum Elektrodenabstand gehörige Klemmspannung, isoliert die Entladungsstrecke vollkommen. Die Beobachtung der Klemmspannung gibt also ein bequemes Mittel zur Bestimmung der kritischen Feldstärke der Entladung. Der Wert der kritischen Feldstärke ändert sich bei längerem Evakuieren; meist nimmt er beträchtlich ab. Bei Elektroden aus voneinander verschiedenen Metallen ist die Größe der Klemmspannung unabhängig von der Stromrichtung; die kritische Feldstärke hat also bei verschiedenen, aber gleich behandelten Metallen denselben Wert.

1. Bei früheren Versuchen über „elektrische Kontakte“ in Zimmerluft hatte ich gefunden, daß man bei Metallelektroden mit sehr kleinem Abstand zwei prinzipiell voneinander verschiedene Arten des Elektrizitätsübergangs unterscheiden muß[1]). Bei äußerst kleinen Abständen von der Größenordnung 10 mμ hat man eine Art metallischer Leitung; phänomenologisch kann man von einer halbleitenden Schicht sprechen, vergleiche aber dazu die Ausführungen von W. Schottky[2]). In dieser Schicht spielt sich die Mikrophonwirkung ab. Bei zehn- und hundertfach größeren Abständen fand ich eine elektrolytische Leitfähigkeit, die gekennzeichnet ist durch das Vorhandensein einer eigenen elektromotorischen Kraft des Kontaktes, der Voltaschen Kontakt-EMK. Aus den von mir beobachteten Erscheinungen in der zweiten Schicht ging eindeutig hervor, daß es nicht möglich war, die von F. Rother[3]) bei ähnlichen Abständen in Luft beobachteten Ströme zu deuten als „Elektronenentladungen unter der Wirkung hoher Feldstärken“. Neuere Versuche von F. Rother[4]), die entsprechend meinem Einwand im Vakuum vorgenommen wurden, haben bei ihm aber etwa gleiches Verhalten der Entladung wie vorher in Luft ergeben, sie lassen also keinen sicheren Schluß auf das Bestehen von drei voneinander verschiedenen Entladungsformen zu. Andererseits

[1]) H. Rohmann, Phys. ZS. **21**, 417 u. 699, 1920.
[2]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.
[3]) F. Rother, Ann. d. Phys. (4) **44**, 1270, 1914.
[4]) F. Rother, Phys. ZS. **23**, 423, 1922.

haben die Arbeiten von G. Hoffmann[1]), insbesondere die nach meiner eigenen veröffentlichte, gezeigt, daß die Entladung im Hochvakuum Merkmale hat, die sie von der in Luft von mir beobachteten elektrolytischen Leitung deutlich unterscheidet.

Hoffmann hat durch Messung der Einsatzspannung festgestellt, daß die Entladung eintritt beim Erreichen einer bestimmten kritischen Feldstärke, deren Wert vom Metall abhängt. Für Elektroden aus zwei voneinander verschiedenen Metallen beobachtet er eine ausgesprochene Unsymmetrie der Einsatzspannung bzw. der Ströme bei entgegengesetzten Richtungen der EMK; besonders stark bei sehr kleinen Abständen. Bei eigenen Versuchen in Luft hatte ich früher trotz eifrigen Suchens eine unipolare Leitung zwischen verschiedenen Elektrodenmaterialien nicht finden können, trotzdem ich die Abstände wesentlich kleiner als bei den Hoffmannschen Versuchen wählen konnte, und trotzdem zu erwarten wäre, daß die großen, von Hoffmann gefundenen Unterschiede sich auch bei Überlagerung der elektrolytischen Leitung äußern würden.

Dagegen sind wieder von J. E. Lilienfeld[2]) bei der von ihm als „autoelektronisch" bezeichneten Entladungsform bei großen Abständen und hohen Spannungen, die die zahlreichen Fehlerquellen der Messungen in submikroskopischen Entfernungen als ausgeschlossen erscheinen lassen, starke Unterschiede in der Größe der für die Entladung erforderlichen Feldstärke bei verschiedenen Metallen festgestellt worden.

Da somit die ganze Sachlage noch ungeklärt erscheint, habe ich versucht, die fragliche Entladungsform bei kleinen Abständen im Vakuum selber noch weiter auf ihre Gesetzmäßigkeiten hin zu untersuchen. Dazu habe ich beim Durchgang stärkerer Ströme (bis 10^{-7} Amp.) die Klemmspannung an der Entladungsstrecke beobachtet. Diese ergibt sich als in weiten Grenzen von der Stromstärke unabhängig und als proportional zum Elektrodenabstand. Man erhält also damit ein Mittel zur Bestimmung der kritischen Feldstärke. Obgleich die Natur des Entladungsvorganges eigentliche Präzisionsmessungen nicht gestattet, so ist doch — nach den mitgeteilten Kurven zu schätzen — die Genauigkeit dieser Bestimmung der Hoffmannschen mindestens gleich zu achten. Ich finde nun, daß die kritische Feldstärke bei einem Kontakt mit gleichen Elektroden nicht konstant ist, sondern im allgemeinen mit der Dauer des Evakuierens abnimmt. Und vor allem, daß keine Spur von unipolarer Leitung zwischen verschiedenen Elektrodenmetallen zu konstatieren

[1]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **11**, 961, 1910; ZS. f. Phys. **4**, 363, 1921.
[2]) J. E. Lilienfeld, Phys. ZS. **23**, 506, 1922.

ist. Das erste, was einem auf der Suche nach der Erklärung für die Widersprüche einfällt, ist: „Verunreinigung durch Oberflächenschichten". Aber erstens würden „Verunreinigungen", die so konstante, ausgesprochene Erscheinungen herbeiführen, an sich nicht ganz uninteressant sein und außerdem hoffe ich im folgenden zu zeigen, daß die Sache nicht so einfach liegen kann.

2. Kontaktmikrometer. Ich habe es vorgezogen, vorerst mit einer Apparatur zu arbeiten, die Schliffe besitzt und die es nicht gestattet, die Elektroden durch Erhitzen zu entgasen und ein in modernem Sinne hohes Vakuum herzustellen. Die neueren Luftpumpen gestatten es wenigstens, dem durch die Schliffe herbeigeführten Nachteil einigermaßen zu begegnen. Im übrigen haben Einfachheit der Apparatur und bequeme Zugänglichkeit aller Teile etwas für sich, wenn man wie bei diesen Versuchen nur aus der Wirkungsweise des zusammengestellten Apparats schließen kann auf genügende mechanische Festigkeit einer Kittung oder einer Schraubenverbindung oder auf Sauberkeit der Elektroden.

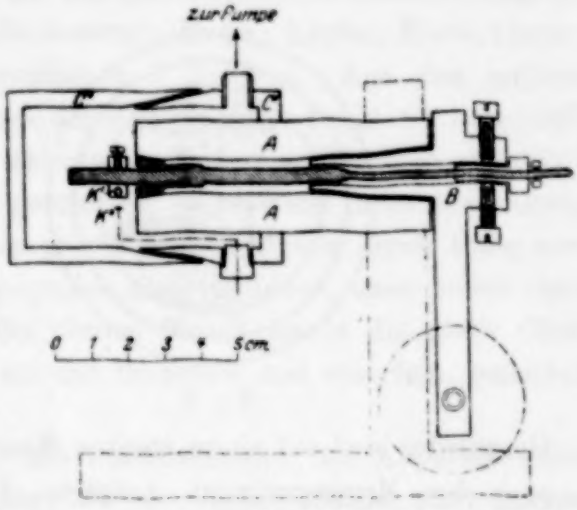


Fig. 1.

Den verwandten Apparat zeigt Fig. 1. Wie bei meinen früheren Versuchen, wird die stark verkleinerte Bewegung eines Hebelendes auf eine bewegliche Kontaktelektrode K' übertragen durch einen Torsionsstab aus federhartem Silberstahl. Dieser Stab, in der Figur schraffiert gezeichnet, ist mit einer Art Glocke aus gleichem Material versehen, die mit ihm fest verschraubt und hartgelötet ist. Der äußere Rand der Glocke ist in die Durchbohrung eines Messingzylinders A eingeschliffen und durch Druckschrauben und Lötung fest mit ihm verbunden. Der Glockenrand bildet also den festen Querschnitt der Torsionsvorrichtung, und die Glocke erlaubt zugleich die luftdichte Durchführung der Drehbewegung des Stabes durch die Wandung der Vakuumkammer.

Für das Übersetzungsverhältnis der Bewegung sind maßgebend die Durchmesser und Längen von Stab und Glockenrohr. Der Stab war am tordierten Ende 2 mm dick auf etwa 4,5 cm Länge, am festen Ende betrug

die Dicke 4 mm auf etwa 5 cm Länge. Der rohrförmige Teil der Glocke hatte 5,5 mm Außen- und 5 mm Innendurchmesser auf etwa 7 mm Länge. In bezug auf Torsion ist das Rohrstück einem massiven Zylinder von 4 mm Durchmesser äquivalent. Die Fig. 1 ist in richtigen Maßverhältnissen gezeichnet.

Das dünnere Ende des Torsionsstabes ist eingespannt in ein Messingstück B unter Einfügung einer aufgeschnittenen Klemmhülse. Das Messingstück B dreht sich mit gut eingeschliffenem Konus im Messingzylinder A. Der Konus wird angepreßt durch den Torsionsstab selbst, der beim Montieren durch aufgeschraubte Muttern gespannt wird. Das Messingstück B hat einen Ansatz, der als Hebel von 6 cm wirksamer Länge benutzt wird. Auf ihn wirkt eine Mikrometerschraube von 1 mm Ganghöhe mit in 60 Teile geteiltem Kopfe. Eine starke Gegenfeder von regulierbarer Spannung drückt den Hebel gegen die Schraubenspitze. Schraube und

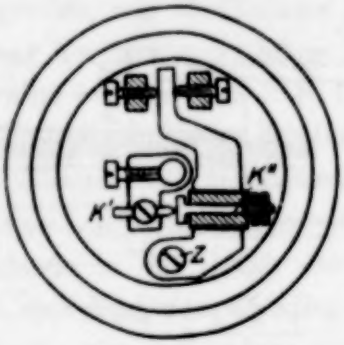


Fig. 2.

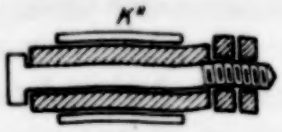


Fig. 3.

Gegenfeder sind auf einem starken Messinggestell montiert, das zugleich auch den Messingzylinder A trägt. Dieses Gestell ist in der Figur punktiert gezeichnet.

Die Vakuumkammer wird gebildet durch ein Rohrstück C', das mit dem Zylinder A verlötet ist, und durch eine aufgeschliffene Kappe C''. Der Schliff wurde für gewöhnlich mit Ramsayfett gedichtet. In einigen Fällen wurde er mit Picein aufgekittet, ohne daß merkliche Unterschiede in den Kontakterscheinungen beobachtbar wurden.

Die bewegliche Elektrode K', ein Zylinder, meist aus Platin, von 1 mm Durchmesser mit halbkugelig geschliffenem Ende sitzt in einer kleinen Fassung auf der Verlängerung des Torsionsstabes in der Vakuumkammer. Die Einrichtung für das feste Kontaktstück K'' ist aus der Fig. 2 zu entnehmen, die eine Aufsicht auf das Vakuumende des Messingzylinders A darstellt. In Fig. 3 ist das Kontaktstück selbst etwas vergrößert dargestellt. Die eigentliche Elektrode mit nur schwach ge-

krümmter und gut polierter Kontaktfläche ist eingekittet und eingeschraubt in einen schraffiert gezeichneten Bernsteinzylinder, der selber wieder in einer Messinghülse sitzt. Die zweite Schraubenmutter auf der Elektrode dient zur Befestigung der Zuleitung. Die Messinghülse wird in den aus Fig. 2 ersichtlichen Hebel eingespannt, der durch Schrauben um eine Achse Z gedreht wird zwecks grober Einstellnng des Kontaktabstandes. Der Hebel wird durch in der Figur nicht gezeichnete Preßschrauben nach der Einstellung fest auf seine Unterlage A gedrückt.

Die Zuführung zu K'' geht durch eine Bernsteinisolation, die in die Wand von C' eingekittet ist. Innerhalb der Kammer ist der Leitungsdraht durch übergeschobene dünne Quarzröhrchen vor der Berührung mit der Wand geschützt. Die Elektrode K' steht in metallischer Verbindung mit dem Apparat.

Das Metall der Elektrode K' war bei den meisten Versuchen Platin. Für K'' wurden folgende Metalle benutzt: Platin, Kupfer, Eisen, Chrom, Silber, Zink, Cadmium, Magnesium und Calcium. Aus den meisten Metallen konnte das innere Stück der Fig. 3 auf der Drehbank hergestellt werden, Pt und Cr wurden auf entsprechende Messingstückchen aufgelötet. Die Kontaktfläche wurde gut geschliffen und poliert unter Innehaltung der üblichen Vorsichtsmaßregeln gegen Verunreinigung durch Fette usw. Calcium läßt sich auf Schmirgelpapier nicht schleifen, ohne sofort einen Oxydüberzug anzunehmen. Bei diesem Metall wurde die glatte Oberfläche daher durch Abdrehen auf der Drehbank mit scharfem, poliertem Stichel hergestellt.

Torsionsstab, Hebel und Mikrometerschraube des Apparats waren so abgeglichen, daß ein Skalenteil der 60teiligen Trommel einer linearen Verschiebung der Elektrode K'' um etwa 20 mμ entsprach. Die Empfindlichkeit war also wesentlich kleiner als bei dem früher zur Untersuchung der Kontaktschicht benutzten Apparat. Die gesamte ausnutzbare Verschiebung der Elektrode K'' mit Hilfe der Mikrometerschraube betrug etwa acht vollständige Umdrehungen der letzteren, entsprechend etwa $^1/_{100}$ mm linearer Verschiebung der Elektrode. Zur feineren Einstellung für Messungen mit dem Galvanometer in der Mikrophonschicht konnte eine besondere Feinbewegung der Mikrometerschraube benutzt werden.

3. Schaltung und Beobachtungsverfahren. Die Entladungsstrecke wurde nach Fig. 4 in den Stromkreis einer Batterie aus kleinen Hochspannungsakkumulatoren von der EMK $V = 2$ bis 160 Volt eingeschaltet und es wurde die beim Stromdurchgang an der Kontaktstrecke auftretende Klemmspannung mit Hilfe eines Wilsonschen Kippelektro-

meters gemessen. Der Stromkreis enthielt einen großen Vorschaltwiderstand R, wofür drei verschiedene Ausführungen verwandt werden konnten:

1. R' Amylalkohol-Xylol $5 \cdot 10^{11}$ Ohm,
2. R'' Amylalkohol-Jodcadmium $3{,}8^{*} \cdot 10^{9}$ Ohm,
3. Br Bronsonwiderstand mit poloniumhaltigem Blei als aktiver Masse und mit einem Sättigungsstrom von etwa $5 \cdot 10^{-10}$ Amp., der bei 20 Volt angelegter Spannung merklich erreicht war.

Der metallische Kontakt konnte nach Bedarf geprüft werden durch einen Galvanometerzweig G, der eine durch Abzweigen hergestellte kleine EMK und einen Widerstand von etwa 20000 Ohm enthielt. Die Stromempfindlichkeit des Galvanometers war: 1 Skalenteil $= 1{,}54 \cdot 10^{-10}$ Amp.

Das Kippelektrometer, dessen Hilfselektrode durch eine Akkumulatorenbatterie auf 160 Volt gehalten war, wurde auf der Okularskala eines Mikroskops abgelesen. 1 Skalenteil war im Mittel etwa $=$ 5,7 Volt. Zehntel dieser Skalenteile konnten noch abgelesen, Hundertstel sicher geschätzt werden.

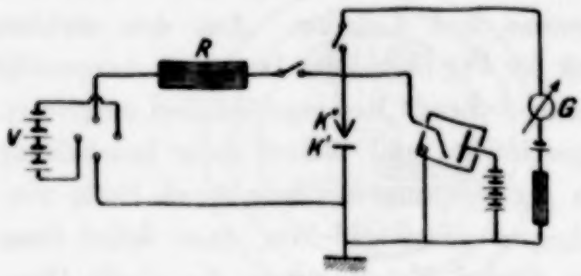


Fig. 4.

Nach dem Einsetzen und sicheren Festklemmen gut gereinigter und blanker Elektroden wurde zunächst unter Kontrolle des Galvanometers die Einstellung des Hebels von K'' so justiert, daß die Torsionsbewegung durch die Mikrometerschraube Öffnen und Schließen ergab. Das Aufsetzen der Schliffkappe mit Ramsayfett störte eine so gewonnene Einstellung nur wenig. Beim Aufkitten mit Picein verging eine beträchtliche Zeit bis zum Ausgleich der Temperaturdifferenzen.

Das Vakuum stellte ich, nach einigen Versuchen, mit einfacheren Mitteln auszukommen, her mit der Metalldiffusionspumpe nach Gaede in Verbindung mit einer rotierenden Quecksilberpumpe als Vorpumpe und einer Wasserstrahlpumpe als zweiter Vorpumpe. Die Verbindungsleitungen waren biegsame Metallröhren. Damit erhielt ich fast momentan nach dem Anschluß der Pumpvorrichtung ein Vakuum, das in einem Geisslerrohr keine Entladung mehr erlaubte. Die Vakuumleitung war meist so weit dicht, daß beim Stehen über Nacht mit geschlossenem Hahn keine Kathodenstrahlfluoreszenz auftrat. Kühlung mit Kohlensäureschnee in Alkohol habe ich während einiger Tage angewandt, für die Folge

aber wieder unterlassen, da eine konstatierbare Einwirkung auf die Kontakterscheinungen nicht auftrat.

Das Verhalten des Kontakts und der Apparatur war bei Luftfüllung das gleiche, wie ich es früher beobachtet hatte. Die Empfindlichkeit gegenüber Erschütterungen war vielleicht etwas größer als bei der früheren Ausführung, war aber immer noch so klein, daß der Apparat einfach auf einer Filzplatte auf den Tisch gestellt werden konnte und daß das Hantieren mit ihm ganz bequem war. Die „Schichtdicke" der metallischen Berührung, die ich in meiner ersten Arbeit über den Gegenstand „Kontaktdistanz" genannt hatte, wurde in gleicher Größenordnung wie früher gefunden, sie war gemessen durch Bruchteile eines Intervalls der 60teiligen Mikrometertrommel. Das Eintreten oder Aufhören der metallischen Berührung ließ sich auf 1 bis 2 $m\mu$ feststellen. Das Unverändertbleiben der Berührungseinstellung und die Konstanz der Schichtdicke geben ein gutes Kriterium für das Fehlen von Oberflächenschichten oder von Oberflächenveränderungen. Die Konstanz gegenüber äußeren Temperaturschwankungen war bei der größeren Metallmasse des Apparats besser als früher. Die Abstandsänderungen durch Temperaturänderung waren ohne Einfluß auf die Meßgenauigkeit. Schlechter war dagegen der tote Gang der Vorrichtung, der, etwa $^1/_2$ bis 1 Trommelteil entsprechend, 10 bis 20 $m\mu$ betrug, während er sich bei der ersten Anordnung auf etwa 1 $m\mu$ hatte herunterdrücken lassen. Die Ursache dafür liegt wohl darin, daß jetzt der Torsionsstab durch die Glocke gehalten wird, und zwar an einer relativ weit vor dem Kontakt liegenden Stelle, während früher der Stab unmittelbar hinter der Kontaktstelle fest eingespannt war. Es müssen also nicht genau zentrierte Drehungen des im Konus B eingespannten Stabendes von stärkerem Einfluß auf die Bewegung der Elektrode sein; zugleich wird auch die Berechnung des Übersetzungsverhältnisses der Bewegung aus den Stabdimensionen etwas unsicher.

Den Fehlern dieser Art würde sich durch eine kleine Abänderung der jetzigen Anordnung leicht abhelfen lassen. Man braucht nur das Ende des Torsionsstabes in der Vakuumkammer noch einmal in einem starren Halter einzuspannen, der selbst am Messingzylinder A befestigt ist. Der Glockenzylinder kann dann länger und dünnwandiger ausgeführt werden.

Da aber der beobachtete tote Gang für die hier zu besprechenden Messungen weniger störend ist, als andere gleich zu besprechende Umstände, und da außerdem die strenge Richtigkeit der absoluten Entfernungen für die vorliegenden Fragen ziemlich belanglos ist, so habe

ich vorderhand die Umänderung unterlassen. Verhängnisvoll für die gegenwärtige Untersuchung würden nur solche Unregelmäßigkeiten sein, wie sie aus losen Teilen oder Kittungen entstehen könnten, die unter Wirkung der elektrischen Kräfte nachgeben. Die Regelmäßigkeit der aufgenommenen Kurven auch für die Mikrophonschicht und ferner das Konstantbleiben des toten Ganges bei verschiedenen Elektroden K'' bieten eine hinreichende Gewähr für die Abwesenheit solcher groben Fehler. In bezug auf die Zuverlässigkeit des Zusammenhangs zwischen Einstellungsmitteln und Elektrodenabstand ist ohnehin das hier benutzte Mikrometerprinzip allen von anderer Seite angewandten Vorrichtungen überlegen. Insbesondere sind nach meinen Erfahrungen alle Einrichtungen, bei denen die Feinbewegung unmittelbar durch Gleitbewegungen hergestellt wird, wie Interferometerschlitten mit Schrauben, ganz unzuverlässig, weil die Schmierschichtendicke groß ist gegenüber den einzustellenden Dimensionen und weil Öl eben kein fester Körper ist.

4. Beobachtungsresultate. In Luft von normalem Druck oder auch von 20 mm Hg Druck ergibt ein frisch eingesetztes Elektrodenpaar aus verschiedenen Metallen kontaktelektromotorische Kräfte von einigen Zehntel Volt, die am Wilsonelektrometer bei ausgeschalteter Batterie V bequem nachweisbar sind. Zugleich mit der Herstellung eines Vakuums, das keine Kathodenstrahlentladung mehr zuläßt, verschwindet diese EMK auch für kleinste Abstände. Ob eine Kontakt-EMK von der Größenordnung Hundertstel Volt übrig bleibt, war mit dem vorhandenen Elektrometer nicht sicher feststellbar. Die mit dem Galvanometer untersuchte Mikrophonschicht zeigt vor und nach dem Evakuieren keine Verschiedenheiten.

Wenn man bei Luftfüllung die Klemmspannung am Kontakt mißt als Funktion des Elektrodenabstands bei einem durch die Batteriespannung V und den Vorschaltwiderstand R gegebenen Strom, so bleibt dieselbe bis zu relativ großen Entfernungen klein, etwa 1 bis 2 Volt. Bei einer gewissen großen, aber recht inkonstanten Entfernung schlägt das Elektrometer plötzlich weit über die Skale aus (vgl. Fig. 6, s. u.). Häufig springt das Elektrometerblatt in ganz unregelmäßiger Weise wieder auf den Nullpunkt zurück, der Kontakt ist dann auch metallisch wieder geschlossen, offenbar durch Kohärerwirkung der zu groß gewordenen Spannung. Bei Batteriespannungen von 2 und 4 Volt ist das Verhalten regelmäßiger: zunächst sehr kleine Klemmspannung und bei größerer Entfernung ein ziemlich plötzliches Ansteigen auf den Endwert.

Im Hochvakuum wird das Verhalten der Klemmspannung auch für Batteriespannungen von 160 Volt unverkennbar regelmäßiger. Man erhält ein gleichmäßiges Ansteigen des Elektrometerausschlags von dem Punkte an, wo das Galvanometer das Aufhören der metallischen Berührung anzeigte. Freilich stellt sich das Elektrometerblatt dabei durchaus nicht so ruhig und exakt ein, wie es geschieht, wenn man die Entladungsstrecke durch einen Flüssigkeitswiderstand ersetzt. Auch bei völlig unberührtem Apparat führt das Elektrometerblättchen dauernde unregelmäßige Schwankungen aus. Die Amplitude ist größer unmittelbar nach Beginn des Evakuierens als nach längerem Pumpen. Sie verschwindet aber auch bei tage- und wochenlang fortgesetztem Evakuieren nicht völlig. Die Größe der Schwankungen beträgt bei einem mittleren Ausschlag von 12 Volt anfangs 3 bis 4 Volt, später etwa 1 Volt. Vergrößerung der Stromstärke macht die Schwankungen schneller, aber nicht wesentlich größer. Als Ursache für das Schwanken der Klemmspannung kann man Wirkungen ansehen, wie W. Schottky (l. c.) sie für das Wandern der Autelektronenentladung und das Mikrophonsausen verantwortlich macht, man könnte auch an Wirkungen entweichender Gasmoleküle denken. Jedenfalls sind die Schwankungen im Entladungsmechanismus selbst begründet und nicht in mechanischen Abstandsänderungen der Elektroden. Alle Mühe, die ich zuf Beseitigung eines etwaigen Wackelns verwandt habe, war nutzlos. Zudem zeigen die scharfen Einstellungen des Galvanometers innerhalb der Mikrophonschicht, auf die jede Abstandsänderung von viel größerem Einfluß sein würde, daß solche Änderungen nicht in Frage kommen.

Diese Schwankungen schließen also eigentliche Präzisionsmessungen aus. Immerhin sind sie aber auch nicht von der Art, daß sich nicht ein sehr bestimmtes Bild für das Anwachsen der Klemmspannung mit dem Elektrodenabstand ergeben würde. Aus einer sehr großen Zahl von Beobachtungsreihen führe ich dafür als Beispiele die Kurven Fig. 5 bis 10 an. Ordinate ist die Klemmspannung in Einheiten = 1 Skalenteil des Elektrometers = etwa 6 Volt. Abszisse ist der Elektrodenabstand, gerechnet von demjenigen Punkte, an dem das Galvanometer Aufhören der metallischen Berührung anzeigt, das Elektrometer aber noch auf Null steht, in Einheiten = 1 Skalenteil der Mikrometertrommel = etwa 20 mμ. Die bei zunehmendem Abstand ermittelten Punkte sind durch Kreuzchen markiert, die bei dem darauf folgenden Zurückgehen gemessenen durch Kreise. Bei jeder Figur ist verzeichnet: das Material der beweglichen Elektrode, die mit dem Elektrometerblättchen verbunden war (die feste

geerdete Elektrode war bei allen aufgeführten Versuchen Platin), ferner die angewandte Batteriespannung, der Vorschaltwiderstand R in früher angegebener Bezeichnung und schließlich die Art der Vorbehandlung.

Fig. 5 gibt eine Kurve für Platin gegen Platin wieder für drei Stunden Pumpzeit. Sie ist zugleich typisch für alle Metalle mit kurzer Evakuierungszeit, insofern, als die auftretenden Unterschiede in den numerischen Werten für die verschiedenen Metalle kleiner sind als die Unterschiede, die sich bei einem und demselben Metall im Verlauf längeren Pumpens ergeben. Fig. 6 zeigt eine unmittelbar nach Fig. 5 aufgenommene Kurve, bei der durch Chlorcalcium getrocknete Luft eingelassen und wieder auf Wasserstrahlpumpenvakuum evakuiert war.

Aus der für die Vakuumentladung typischen Kurve Fig. 5 wird man entnehmen, daß die Klemmspannung proportional dem Abstand wächst

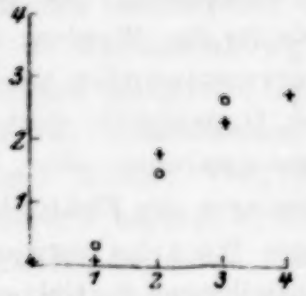


Fig. 5. Pt, + 80 Volt, Br, 3 h Hochvakuum.

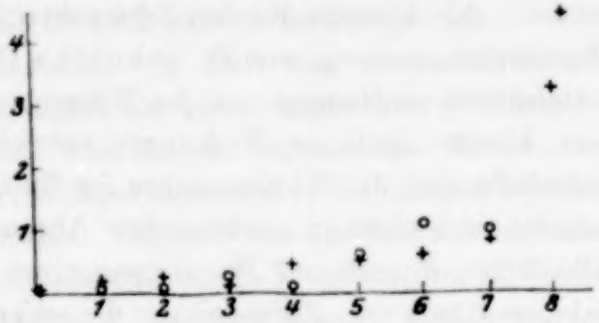


Fig. 6. Pt, + 80 Volt, Br, Luft 20 mm Druck.

bzw. daß der Quotient aus Spannung und Abstand, d. h. die Feldstärke, die die Entladung unterhält, eine vom Abstand unabhängige Konstante ist.

Die merkwürdige Konstanz dieser kritischen Feldstärke ließ sich einwandfreier noch als durch das Aufnehmen der Kurven auf folgende Arten prüfen. Wenn man beim Vorschaltwiderstand R' und bei gegebenem Elektrodenabstand die EMK der Batterie zwischen z. B. 160 und 20 Volt ändert, so bleibt trotz der dadurch bewirkten Änderung der Stromstärke im Verhältnis 8 : 1 die Klemmspannung am Kontakt ganz unverändert (vorausgesetzt, daß sie bei hoher Batteriespannung unterhalb von 20 Volt lag). Wenn man weiter bei gegebener EMK den Widerstand R durch R'' ersetzt und dadurch den Strom auf etwa das Hundertfache verstärkt, so bleibt die Klemmspannung ziemlich unverändert; meist steigt sie auf etwa das Anderthalbfache, mitunter nimmt sie ab, sie bleibt aber zwischen dem doppelten und halben zuerst beobachteten Wert. Entsprechend liefert auch der Bronsonwiderstand Br innerhalb der Beob-

achtungsgenauigkeit die gleichen Kurven wie der konstante Widerstand R'. Nimmt man die Kurven von Fig. 5 bei immer kleinerer EMK der Batterie auf, so bleibt die Anfangssteigung der Kurven unverändert. Wenn man eine (größere) EMK von der Entladungsstrecke abschaltet, bleibt der Ausschlag des Elektrometers bestehen und sinkt nur in dem sehr langsamen Tempo ab, das auch bei sehr weit geöffnetem Kontakt zu beobachten ist und das durch die Isolationsdefekte bestimmt ist; d. h. der Kontakt isoliert für Spannungen unterhalb seiner Klemmspannung vollkommen.

Diese mit den verschiedenen Metallen sehr häufig wiederholten Beobachtungen zeigen, daß die Zündspannung der Entladung zugleich auch die Klemmspannung der Entladung für Ströme bis 10^{-10} Amp. und mehr ist. Die kritischen Feldstärken, die sich so ergeben, kann man ansehen als die Feldstärken, bei denen die Elektrizitätsträger aus den Elektrodenflächen herausgerissen werden.

Für Platin gegen Platin ergibt sich der numerische Wert dieser kritischen Feldstärke aus Fig. 5 zu etwa $2{,}5 \cdot 10^6$ Volt/cm. Das stimmt

Fig. 7. Ag, — 100 Volt, R', $^1/_4$ h Hochvakuum.

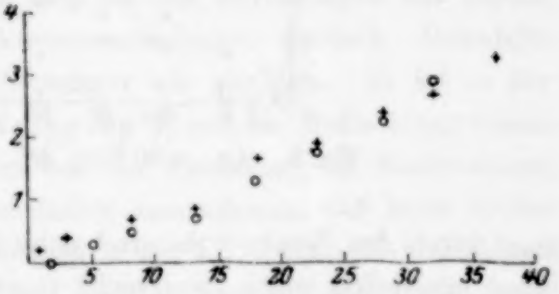


Fig. 8. Ag, — 90 Volt, R', 2 Tage Hochvakuum.

bis auf den Zahlenfaktor mit den anderweit aus der Einsatzspannung bestimmten Werten der kritischen Feldstärke ganz gut überein. Ob man auf die Unterschiede im Zahlenfaktor Wert legen darf, das scheint mir nach dem Weiteren recht fraglich zu sein. Es zeigt sich nämlich, daß bei längerem Evakuieren die kritische Feldstärke gewöhnlich beträchtlich abnimmt. Beispiele dafür geben die Kurven Fig. 7 bis 9 für Silber gegen Platin. Die erste Kurve zeigt nach kurzem Pumpen etwa den gleichen Anstieg wie Fig. 5 und damit eine kritische Feldstärke, wie sie sich etwa für alle Metalle bei kurzer Evakuierungszeit ergibt. Die beiden letzten Kurven sind nach zweitägigem dauerndem Pumpen aufgenommen und haben fünffach verkleinerten Abszissenmaßstab. Sie sind mit verschiedenen Vorschaltwiderständen R' und R'' aufgenommen und erläutern daher gleichzeitig die oben behandelte Unabhängigkeit der Klemm-

spannung von der Stromstärke. Aus ihnen resultiert eine fünf- bis zehnmal kleinere Feldstärke als aus Fig. 7. Bei Silber ist die Abnahme der kritischen Feldstärke mit der Evakuierungszeit besonders stark ausgeprägt, sie tritt aber bei sämtlichen untersuchten Metallen deutlich zutage. Leider unter den bisher benutzten Versuchsbedingungen nicht als eine sichere und zwangläufig auftretende Erscheinung. Es ist mir deshalb nicht gelungen, eine Grenze der kritischen Feldstärke zu ermitteln. Nach dem Einlassen von Luft und neuem Evakuieren wird meist der hohe Anfangswert der kritischen Feldstärke wieder erreicht, immer aber eine merkliche Vergrößerung. Starker Kohärereffekt, hervorgerufen durch Kondensatorentladungen, vergrößert ebenfalls meistens den Wert der kritischen Feldstärke. Ob während des Evakuierens der Stromdurch-

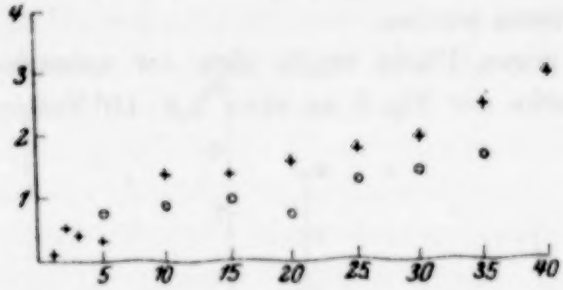


Fig. 9. Ag, — 90 Volt, R'', 2 Tage Hochvakuum.

gang durch den Kontakt dauernd aufrechterhalten wurde oder aber möglichst vermieden wurde, war nicht von erkennbarem Einfluß. Die Dicke der Mikrophonschicht blieb unverändert.

Es fragt sich, ob man die Verringerung der kritischen Feldstärke einer beim Evakuieren auftretenden Verunreinigung der Elektroden zuzuschreiben hat oder umgekehrt dem Reinerwerden durch fortschreitende Entgasung.

Mikroskopisch sichtbare Veränderungen an den Kontaktflächen habe ich nur an einer Eisenelektrode beobachtet, durch die ich Ströme von 10^{-5} Amp. hindurchgeschickt hatte. Man sah an ihr einen staubartigen Anflug um die Berührungsstelle, etwa wie er von Hoffmann als Entladungsstaub beschrieben wird. Aber die Prüfung der Mikrophonschicht hatte vorher auch ergeben, daß gar kein metallischer Schluß mehr erreichbar war; eine Schichtdicke war gar nicht mehr festzustellen. Bei sonstigen Versuchen kam eine merkliche Änderung der Dicke der Mikrophonschicht nur einmal bei Calcium vor, nach längerem Einlassen von Luft. Die Schicht zeigte etwa 40 $m\mu$ Dicke; optisch war aber keine Art von

Veränderung zu konstatieren. Es scheint mir also nicht wahrscheinlich zu sein, daß bei den vor allen Messungen unternommenen Prüfungen der Mikrophonschicht Metallstaub oder irgend eine Art gröberer Schicht die Erscheinungen gefälscht haben kann.

G. Hoffmann (l. c.) schreibt a priori reineren Oberflächen eine größere kritische Feldstärke zu. Man kann sehr wenig darüber aussagen, ob man eine Metallfläche zu größerer oder zu kleinerer Reinheit poliert hat. In bezug auf lichtelektrische und auf kontaktelektromotorische Wirksamkeit wird eine geschmirgelte Oberfläche durch Polieren verändert, und zwar im Sinne einer Erschwerung des Elektronenaustritts. Derartige Schichten könnten im Vakuum verschwinden.

Eine Schicht, die sich bei meiner Anordnung bilden könnte, wäre eine solche aus destilliertem Ramsayfett. Nach den lichtelektrischen Erfahrungen würde man aber von ihr auch einen hemmenden Einfluß auf Elektronenentladungen erwarten und nicht einen fördernden. Freilich scheint mir aus allen bisherigen Versuchen überhaupt nicht mit Notwendigkeit hervorzugehen, daß es sich bei den Entladungen mit kurzen Abständen bestimmt um reine Elektronenentladungen handelt. Jedenfalls erscheinen auch andere Elektrizitätsträger als möglich. Es ist in der letzten Zeit öfter, z. B. von P. Knipping[1]), auf die Rolle hingewiesen worden, die Wasser bzw. Protonen bei der Entladung im Hochvakuum spielen. Es ist auch als wahrscheinlich anzunehmen, daß beim bloßen Evakuieren beträchtliche Wassermengen in den Elektroden verbleiben und daß sie einen Einfluß ausüben. Eine Aufklärung wird daher erst durch Versuche mit glühend entgasten Elektroden möglich sein.

Im ausgesprochensten Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen (vgl. Hoffmanns zweite oben zitierte Arbeit) stehen meine Resultate in bezug auf die etwaige Verschiedenheit der kritischen Feldstärke bei verschiedenen gleich behandelten Metallen. Da ich keinen konstanten Wert für die kritische Feldstärke bei gleichartigen Metallen finde, so läßt sich diese Frage nur indirekt, dafür aber auch mit aller wünschenswerten Schärfe, an Kontakten mit ungleichartigen Metallen prüfen. Wenn man die EMK der Batterie kommutiert, so erhält man Klemmspannungen von gleichem Absolutwert. Ich habe in zahllosen Versuchen für die verschiedensten Stromstärken und Abstände bei allen untersuchten Metallkombinationen diese Tatsache immer wieder bestätigt gefunden. Es gilt das auch für Metalle wie Magnesium und Calcium gegen Platin, die

[1]) P. Knipping, Die Naturwissensch. **11**, 756, 1923.

von dem letzteren in bezug auf die Leichtigkeit, mit der sie Elektronen abgeben, wie in bezug auf Atomvolumen recht verschieden sind. Fig. 10 stellt für Ca die Spannungsabstandskurve dar. Wie bei jeder anderen Kurve würde sich bei Spannungskommutierung die Spiegelbildkurve (innerhalb der Fehlergrenzen) ergeben. Nach zehnstündigem Pumpen ergibt sich ein noch relativ großer Wert der kritischen Feldstärke.

Aus meinen Versuchen muß ich also schließen, daß die Elektrizitätsträger der fraglichen Entladungsform von gleich behandelten Metallen unter jeweils gleicher Feldstärke abgegeben werden. Die Versuchsbedingungen unterscheiden sich von den Hoffmannschen außer durch die Meßmethode selbst auch noch durch den Umstand, daß bei mir die Elektroden zur Berührung gebracht werden, während Hoffmann eine Berührung streng vermeidet, weil er in einigen Fällen gefunden hat, daß

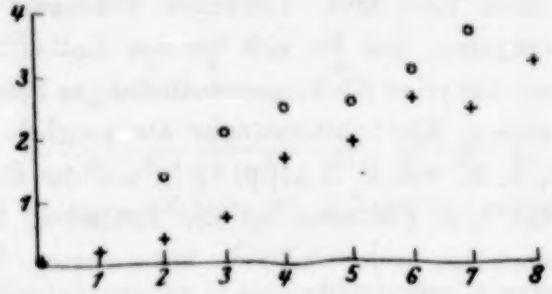


Fig. 10. Ca, — 80 Volt, Br. 10 h Hochvakuum.

bei der Berührung mikroskopisch sichtbare Teilchen des einen Materials auf der anderen Elektrode hängen geblieben sind. „Berührungen", die solche sichtbaren Folgen haben können, habe ich natürlich vermieden. Im übrigen kann man auf dasjenige, was in den äußersten Schichten einer Oberfläche vor sich geht, nur aus delikateren Erscheinungen schließen. Und da scheint mir aus der Tatsache, daß häufig zur Berührung gebrachte Elektrodenflächen kontaktelektromotorische Kräfte gegeneinander zeigen, zu folgen, daß die Flächen sich nicht wesentlich verletzen oder legieren. Die Kontakt-EMK schließt auch aus, daß von den Poliermaterialien, mit denen man doch notwendigerweise die Oberflächen in unsanfte Berührung bringen muß, so viel am Metall hängen bleibt, daß die Oberflächen gleichartig werden. In umgekehrter Beziehung hat die Verwendung der Berührung zu Abstandsmessung den großen Vorteil, die Einstellung namentlich kleiner Abstände sehr sicher zu gestalten.

Eine Aufklärung der Differenzen wird man von Versuchen zur Identifizierung der Elektrizitätsträger durch e/m-Bestimmung erwarten können.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bestens zu danken für freundlichst bewilligte Mittel zu dieser Arbeit. Für die Durchführung war ich wegen der noch fehlenden Einrichtung des hiesigen Physikalischen Instituts auf vielfache weitere Unterstützungen von anderer Seite angewiesen, für die ich freundlichen Spendern auch an dieser Stelle herzlichst danke.

Physik. Inst. d. Forstl. Hochschule Hann. Münden, 18. Dez. 1924.

Über die Intensitätsanomalien bei den negativen Stickstoffbanden.

Von G. H. Dieke in Leiden.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1924.)

Es wird gezeigt, daß die Intensitätsanomalien in den negativen Stickstoffbanden bei einer anderen Auffassung der Struktur dieser Banden verschwinden, ohne daß die Kombinationsbeziehungen verletzt werden. Auf die Analogie mit den Heliumbanden wird hingewiesen. Eine formale Erklärung der Feinstruktur wird gegeben und auf einige Folgerungen für den Elektronenaufbau des N_2^+ Moleküls aufmerksam gemacht.

Vor kurzem hat R. Mecke[1]) die Aufmerksamkeit auf einen eigenartigen Intensitätswechsel gelenkt, der in den Linienfolgen einiger Banden auftritt. Die aufeinanderfolgenden Linien eines Zweiges haben abwechselnd starke und schwache Intensität. Diese Erscheinung tritt besonders charakteristisch auf in den positiven[2]) und negativen[3]) Stickstoffbanden, und ist auch in Banden des Viellinienspektrums von Wasserstoff deutlich zu beobachten.

Beim Viellinienspektrum des Wasserstoffs[4]) wurde vorgeschlagen, die Linien mit gerader und die mit ungerader Laufzahl zu je einem Teilzweige zusammenzufassen, wodurch sich der Intensitätswechsel zwanglos erklären würde. Herr Mecke und Fräulein Fassbender aber hatten diese Annahme auf Grund der Kombinationsbeziehungen bei den Stickstoffbanden verworfen und zogen es vor, die Banden durchlaufend zu numerieren. Es wird aber schwierig sein, eine Erklärung für die Tatsache zu finden, daß z. B. die Linien, die den Rotationsübergängen $3{,}5 \to 2{,}5$; $5{,}5 \to 4{,}5$; $7{,}5 \to 6{,}5$ usw. entsprechen, eine ganz andere Intensität besitzen wie die Linien, die zu den Übergängen $2{,}5 \to 1{,}5$; $4{,}5 \to 3{,}5$; $6{,}5 \to 5{,}5$ usw. gehören, während in jeder der Teilfolgen der Intensitätsverlauf normal ist.

Während bei den Wasserstoffbanden das Material zu spärlich ist, um irgend eine Annahme näher prüfen zu können, liegen die Verhältnisse besonders günstig bei den von Frl. Fassbender näher untersuchten

[1]) R. Mecke, Phys. ZS. **25**, 597, 1924; vgl. auch ZS. f. Phys. **28**, 261, 1924.

[2]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343, 1924; E. Hulthèn und G. Johannsson, ebenda **26**, 308, 1924.

[3]) M. Fassbender, ebenda **30**, 73, 1924.

[4]) G. H. Dieke, Versl. Kon. Akad. Amsterdam **33**, 390, 1924.

negativen Stickstoffbanden, die eine verhältnismäßig einfache Struktur besitzen. Im folgenden möchte ich zeigen, wie bei einer anderen Auffassung der Struktur der negativen Stickstoffbanden doch eine Spaltung jedes Zweiges in einen starken und einen schwachen Teilzweig möglich ist, ohne daß die Kombinationsbeziehungen verletzt werden. Es wird sich dabei herausstellen, daß bei dieser Auffassung die Banden eine gewisse Analogie zu den Heliumbanden zeigen. Eine Klärung der Intensitätsanomalie ist um so mehr erwünscht, weil ohne eine solche eine Bestimmung des Trägheitsmomentes aus den Banden unmöglich ist.

1. Die Struktur der Banden ohne Berücksichtigung der Feinstruktur. Vom Dublettcharakter der Linien soll zunächst abgesehen werden. Wir fassen die starken und die schwachen Linien eines Zweiges zusammen und erhalten also in der Bande λ 4278, die wir als Beispiel nehmen wollen, die folgenden vier Zweige. (Tabelle 1.)

Tabelle 1.

m	$P_1(m)$	$P_2(m)$	$R_1(m)$	$R_2(m)$
1	(0,5) 23 387,46	—	(2,5) 23 399,93	(1,5) 23 395,43
2	(2,5) 380,88	(1,5) 23 384,00	(4,5) 409,94	(3,5) 404,78
3	(4,5) 375,65	(3,5) 378,09	(6,5) 421,31	(5,5) 415,43
4	(6,5) 371,79	(5,5) 373,59	(8,5) 434,03	(7,5) 427,48
5	(8,5) 369,39	(7,5) 370,38	(10,5) 448,14	(9,5) 440,91
6	(10,5) 368,28	(9,5) 368,65	(12,5) 463,62	(11,5) 455,71

Nur die ersten Linien sind aufgeführt, wobei die Numerierung von Frl. Fassbender zwischen Klammern angegeben ist. Betrachten wir zuerst die schwachen P_1- und R_1-Zweige. Aus den Kombinationsbeziehungen folgt, daß $P_1(m+1)$ und $R_1(m)$ denselben Anfangszustand und $P_1(m)$ und $R_1(m)$ denselben Endzustand haben, daß wir also ansetzen müssen [1]):

$$\left.\begin{aligned} R_1(m) &= A + F_1(m+1) - f_1(m), \\ P_1(m) &= A + F_1(m) \quad\quad - f_1(m). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

[1]) Die Numerierung an sich ist natürlich willkürlich. Sie ist hier so gewählt, daß Linien mit gleicher Nummer denselben Endterm besitzen. Mit der Benennung R- und P-Zweig soll nicht vorweggenommen werden, daß der totale Impuls des Moleküls sich notwendig um $+1$ bzw. -1 ändern muß. Es ist vielleicht am zweckmäßigsten, die Bezeichnung P-, Q- und R-Zweig sich nur auf die Lage der Zweige beziehen zu lassen, wie das auch ursprünglich von Heurlinger getan ist. Dann schreitet also immer ein P-Zweig von der Nullinie nach größeren, der R-Zweig nach kleineren Wellenlängen fort, während ein Q-Zweig bei der Nullinie eine Quasikante hat. Es ist dann nicht nötig, bei jeder Änderung in der Auffassung der Banden die Zweige anders zu benennen.

Da die Linien für kleine m gut der Deslandresschen Formel genügen, können wir in erster Annäherung für die Rotationsterme schreiben (m_1' und m_1'' im allgemeinen nicht ganzzahlig):

$$\left.\begin{aligned} F_1(m) &= B\,m_1'^2, \\ f_1(m) &= b\,m_1''^2. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Aus (1) folgen dann die Beziehungen

$$\begin{aligned} \Delta F_1(m) &= R_1(m) - P_1(m) \quad = (2\,m_1' + 1)\,B, \\ \Delta f_1(m) &= R_1(m) - P_1(m+1) = (2\,m_1'' + 1)\,b. \end{aligned}$$

Die Werte der Differenzen sind in Tabelle 2 für die ersten m noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 2.

m	ΔF_1	ΔF_2	Δf_1	Δf_2
1	12,47	—	19,05	11,43
2	29,06	20,78	34,29	26,69
3	45,66	37,34	49,52	41,84
4	62,24	53,89	64,81	57,10
5	78,75	70,53	79,86	72,26

Die Differenzen der aufeinanderfolgenden ΔF und Δf liefern $2\,B$ bzw. $2\,b$. Da es uns hier nur auf die Stuktur der Banden ankommt und nicht auf eine genaue Konstantenberechnung, genügen die ersten Werte. Wir finden

$$2\,B = 16{,}59. \quad 2\,b = 15{,}24.$$

Wir können jetzt die Anfangswerte von m_1' und m_1'' finden aus

$$\begin{aligned} (2\,m_1' + 1)\,B &= 12{,}47, & (2\,m_1'' + 1)\,b &= 19{,}05, \\ 2\,m_1' + 1 &= 1{,}5, & 2\,m_1'' + 1 &= 2{,}5, \\ m_1' &= 0{,}25, & m_1'' &= 0{,}75. \end{aligned}$$

Genau so verfährt man mit den starken P_2- und R_2-Teilzweigen, die geschrieben werden können

$$\begin{aligned} R_2(m) &= A + F_2(m+1) - f_2(m), \\ P_2(m) &= A + F_2(m) \quad - f_2(m). \end{aligned}$$

Die Werte von B und b, die man daraus findet, sind natürlich identisch mit den früheren, weil eben die Lage des P_1- und P_2-Zweiges so ist, daß beide zusammen, wenn man von der Intensitätsverteilung absieht, als ein Zweig betrachtet werden können. Für die Anfangswerte von m_2' und m_2'' findet man

$$\begin{aligned} (2\,m_2' + 1)\,B &= 20{,}78, & (2\,m_2'' + 1)\,b &= 11{,}43, \\ 2\,m_2' + 1 &= 2{,}5, & 2\,m_2'' + 1 &= 1{,}5, \\ m_2' &= 0{,}75, & m_2'' &= 0{,}25. \end{aligned}$$

Die ganze vorhergehende Betrachtung verläuft zwangläufig, ohne daß besondere Annahmen gemacht zu werden brauchen. Man wird so zu effektiven Quantenzahlen geführt, die um $^1/_4$ von ganzen Zahlen verschieden sind, wie sie früher schon von Kratzer in den Hg-, Zn-Banden [1]) und in den von Curtis [2]) untersuchten He-Banden [3]) gefunden worden sind.

Die Struktur der Bande, wozu man so geführt wird, ist schematisch in Fig. 1 dargestellt.

2. Analogie mit den Heliumbanden. Wir wollen jetzt die große Analogie mit der Heliumbande λ 5730 in die Augen fallen lassen,

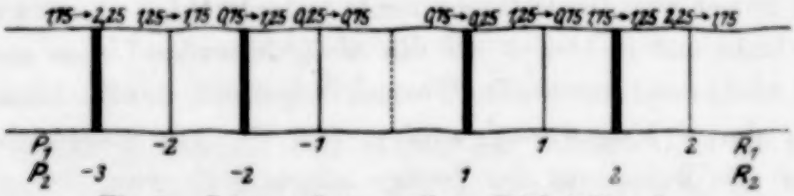


Fig. 1. Schema der negativen Stickstoffbanden.

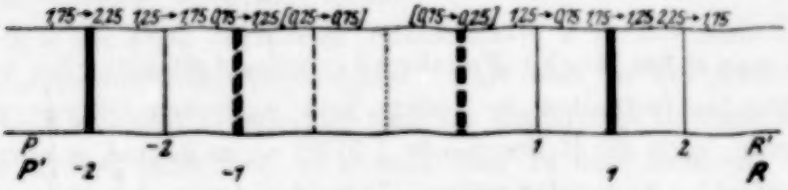


Fig. 2. Helium λ 5730.

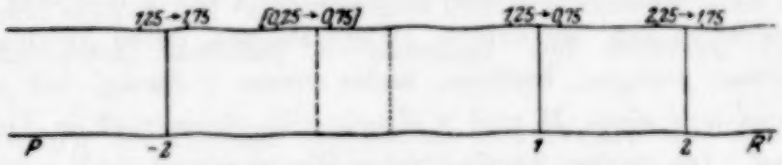


Fig. 3. Helium „Dublettbanden.

dadurch, daß wir davon in Fig. 2 eine ebensolche schematische Darstellung machen, wie in Fig. 1 für die negative Stickstoffbande.

Es sind in der Heliumbande außerdem noch zwei Q-Zweige vorhanden, die wir hier weglassen. Ein weiterer Unterschied, worauf wir unten noch zurückkommen werden, ist, daß die beiden der Nullinie zunächstliegenden Linien bei der Heliumbande wegfallen [4]). Die Tatsache,

[1]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.

[2]) W. E. Curtis, I. Proc. Roy. Soc. (A) **101**, 38, 1922; II. ebenda (A) **103**, 315, 1923.

[3]) A. Kratzer, ZS. f. Phys. **16**, 353, 1923.

[4]) Auch die Linie 0,75 → 1,25 ist von Curtis nicht beobachtet. Ihre Abwesenheit ist durch das Kratzersche Schema nicht erklärt. Dagegen konnte Curtis nicht entscheiden, ob die Linie 0,75 → 0,25 anwesend ist, weil sie genau mit einer anderen Linie zusammenfällt. Wenn diese anwesend sein sollte und 0,75 → 1,25 sicher abwesend, dann würden die Struktur der Heliumbanden λ 5370

daß beim Helium verhältnismäßig große Korrektionsglieder zu der einfachen Formel (2) hinzugefügt werden müssen, bewirkt, daß dort die zwei Zweige sich nicht so regelmäßig ineinanderschieben, wie bei den negativen Stickstoffbanden.

Die Dicke der Linien gibt in Fig. 2 nicht die Intensitäten an. Ein Intensitätswechsel ist, wenn auch nicht so ausgesprochen wie bei den negativen Stickstoffbanden, bei den P-Zweigen deutlich zu beobachten. Die stark gezeichneten Linien haben aber die schwächere Intensität.

Man kann die Heliumzweige aus der Stickstoffbande erhalten, wenn man dort immer eine Dublettkomponente unterdrückt, und zwar abwechselnd die linke und rechte, so daß die übrigbleibenden Linien auch beim Stickstoff nicht mehr durch eine Formel dargestellt werden können. Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß Curtis ursprünglich, wie noch durch die Benennung der Zweige ausgedrückt wird, den stark gezeichneten P-Zweig sich in den schwachen R-Zweig fortsetzen ließ und umgekehrt.

Will man an der Mecke-Fassbenderschen Auffassung der negativen Stickstoffbanden festhalten, so könnte man nach dem Obigen vielleicht versucht sein, auch die Heliumbande λ 5730 so zu deuten, wodurch dann viertel Laufzahlen vermieden wären. Das scheint mir aber ausgeschlossen, wenn man die sogenannten Dublettbanden, die Curtis in seiner zweiten Arbeit untersucht hat, hinzuzieht. Diese Banden, deren Nullinien einer Rydbergformel genügen, besitzen, außer einem Q-Zweig, der uns hier nicht interessiert, einen P- und R'-Zweig, die schematisch in Fig. 3 dargestellt sind. Die starken Zweige fehlen hier ganz und die Kombinationsbeziehungen scheinen unzweifelhaft auf Viertel effektive Quantenzahlen hinzuweisen. Diese folgen dann notwendigerweise auch für die Bande λ 5730 [1])

3. Berücksichtigung der Feinstruktur. Die bisherigen Betrachtungen hatten einen rein formalen Charakter. Kratzer [2]) und Kramers und Pauli [3]) haben die Abweichungen von der Ganzzahligkeit der Laufzahlen durch die Anwesenheit eines nicht ganzzahligen Elektronen-

---

aus dem Schema auf Seite 333 hervorgehen, wenn dort die Hälfte der Zweige unterdrückt wird. Der Elektronenimpuls des Endzustandes wäre dann nicht $^1/_4$, sondern $^3/_4$.

[1]) Professor Curtis bestätigte mir brieflich die Richtigkeit dieser Deutung der Dublettbanden, zu der auch er gelangt war, und die er mit neuem Material bald veröffentlichen wird.

[2]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.

[3]) H. A. Kramers und W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **18**, 391, 1923.

impulses senkrecht zur Kernverbindungslinie erklärt. Da die modellmäßige Interpretation noch nicht eindeutig möglich ist, möchten wir diese Frage hier nur streifen. Dabei muß die Feinstruktur der Linien berücksichtigt werden.

Wir charakterisieren mit Kratzer einen Rotationsterm durch das Symbol $m - \varrho$, wobei man sich unter m den totalen Drehimpuls des Moleküls, und unter ϱ den Elektronenimpuls vorzustellen hat. m und ϱ haben dasselbe Zeichen, wenn die Impulse gleichgerichtet sind. Beim N_2^+ kommen wir dann, wenn wir die einfachste Möglichkeit nehmen, zu den Termen

$$m - {}^1/_4, \qquad m - {}^3/_4,$$
$$m + {}^1/_4, \qquad m + {}^3/_4.$$

Man ist hierzu gezwungen, weil sowohl der Zustand 0,75 als auch 0,25 vorkommt. ϱ ist also auch hier, wie bei den übrigen bisher bekannten Fällen ein einfacher rationaler Bruch.

In den bis jetzt bekannten Fällen hatte z. B. der Anfangszustand einen bestimmten Elektronenimpuls. Hält man an der Annahme, daß dem Zustand mit dem Totalimpuls Null das statistische Gewicht Null zugesprochen werden muß, fest, so kommt man zu dem Resultat, daß beim Molekül, das die negativen Stickstoffbanden aussendet, zwei Zustände vorkommen müssen mit verschiedenem Elektronenimpuls, aber demselben Trägheitsmoment, derselben Kernbindung und derselben Elektronenenergie [1]).

Zwischen den zweimal vier Reihen von Termen sind nun 48 Übergänge denkbar, von denen aber die meisten durch Auswahlprinzipien verboten sind, da nur acht Zweige beobachtet sind. Nur die Zweige

---

[1]) Das scheint auf den ersten Blick etwas befremdend, wird aber verständlicher, wenn man sich vorstellt, daß beim N_2^+-Molekül das Leuchtelektron den Molekülrest umkreist in einer Entfernung, wo sein Einfluß auf die potentielle Energie der Kernbindung zu vernachlässigen ist. Die Bahn des Leuchtelektrons kann dann zwei Stellungen relativ zum Rumpf einnehmen. Die Impulse von Valenzelektron und Rumpf setzen sich dann so zusammen, daß der totale Elektronenimpuls im einen Falle (wie bei Helium) 0,25, im anderen Falle 0,75 ist. Daß die Elektronenenergie in den zwei Zuständen mit verschiedenen Elektronenimpulsen dieselbe ist, findet das Analogon bei den Atomen in unaufgelösten Dubletts, wobei die beiden Zustände mit verschiedenen Totalimpulsen zusammenfallen. Das findet um so mehr statt, je weiter das Elektron vom Rumpfe entfernt ist (je größer K). (Ein strenges Zusammenfallen der Energien bei verschiedenen Totalimpulsen hat man z. B. bei den Rümpfen der Erdalkalien.) Da die Zusammensetzung von Impulsen aber schon bei Atomen zu fundamentalen Schwierigkeiten führt, scheint es verfrüht, jetzt schon zu sehr auf die modellmäßigen Betrachtungen einzugehen.

mit dem effektiven Quantensprung $^1/_2$ kommen in Betracht und man hat aus den folgenden die Wahl zu treffen

R_1

$\dagger m + {}^1/_4 \quad \to m - {}^1/_4,$
$* m + 1 + {}^1/_4 \to m + {}^3/_4,$
$* \dagger m + 1 - {}^3/_4 \to m - {}^1/_4,$

P_1

$* m + {}^1/_4 \quad \to m + {}^3/_4,$
$\dagger m - 1 + {}^1/_4 \to m - {}^1/_4,$
$* \dagger \boldsymbol{m} - {}^3/_4 \quad \to \boldsymbol{m} - {}^1/_4,$
$m + 1 - {}^3/_4 \to m + {}^3/_4.$

R_2

$* m + {}^3/_4 \quad \to m + {}^1/_4,$
$\dagger m - 1 + {}^3/_4 \to m - {}^3/_4,$
$* \dagger \boldsymbol{m} \quad {}^1/_4 \quad \to \boldsymbol{m} - {}^3/_4,$
$m + 1 - {}^1/_4 \to m + {}^1/_4.$

P_2

$* \dagger m - 1 + {}^3/_4 \to m + {}^1/_4,$
$\dagger m - {}^1/_4 \quad \to m + {}^1/_4,$
$* m - 1 - {}^1/_4 \to m - {}^3/_4.$

Mit der einfachen Termformel (2) würden z. B. die vier P_1-Zweige exakt zusammenfallen. Um die Dubletts zu erhalten, müssen wir von einer erweiterten Termformel Gebrauch machen und setzen daher zweckmäßig an

Termsymbol	Rotationsterm (Anfangszustand)	(Endzustand)
$m - {}^1/_4$	$F_2(m+1) + \Delta_{11}(m)$	$f_1(m) + \delta_{11}(m)$
$m + {}^1/_4$	$F_1(m+1) + \Delta_{12}(m)$	$f_2(m+1) + \delta_{12}(m)$
$m \quad {}^3/_4$	$F_1(m) + \Delta_{21}(m)$	$f_2(m) + \delta_{21}(m)$
$m + {}^3/_4$	$F_2(m+2) + \Delta_{22}(m)$	$f_1(m+1) + \delta_{22}(m).$

Die $F_i(m)$ und $f_i(m)$ sind dann dieselben wie früher. Über die Natur der $\Delta_{ij}(m)$ und $\delta_{ij}(m)$ soll hier nichts weiter vorausgesetzt werden, als daß sie im allgemeinen kleine Größen sind, die unter anderem die Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Rotation enthalten. Offenbar müssen $\Delta_{i1}(m)$ und $\Delta_{i2}(m)$ verschiedenes Zeichen haben.

Die Linien $0{,}75 \to 0{,}25$ und $0{,}25 \to 0{,}75$ können nur auf eine Weise realisiert werden. Deshalb müssen die beiden fettgedruckten Übergänge notwendig vorkommen. Dagegen sind die mit kleinen Buchstaben gedruckten Übergänge ausgeschlossen, weil sonst der Dublettabstand nur vom Endzustand abhängig wäre, entgegen den Beobachtungen (Störungen!). Berücksichtigen wir, daß die starken und schwachen Dubletts ganz analog gebaut sein müssen, dann bleiben nur noch zwei Möglichkeiten übrig, zwischen denen experimentell entschieden werden kann. Bei der mit † bezeichneten Möglichkeit sind die Dublettabstände nur vom Anfangszustand abhängig und exakt gleich für $R_i(m)$ und $P_i(m+1)$. Nach den Messungen von Frl. Fassbender ist das nicht

ausgeschlossen. Die Größen die zur Entscheidung zwischen dieser und der folgenden Möglichkeit in Betracht kommen, sind von der Größe der Messungsfehler, und leider konnten die Störungen im negativen Zweige wegen der Kantennähe nicht identifiziert werden. Da beim Falle † die Auswahlregel auch keine so einfache Form annimmt, möchten wir vorläufig, obwohl gewisse Gründe für die andere sprechen, der mit * bezeichneten Möglichkeit den Vorzug geben.

Die Auswahlregel lautet dann folgendermaßen:

Nur Übergänge sind erlaubt, wobei sich die Größe des Elektronenimpulses ändert, nicht aber dessen Zeichen. Diese Übergänge treten auch tatsächlich alle auf, wenn m sich nicht ändert. Wenn m um 1 abnimmt, kommen nur die Übergänge mit $m + {}^1/_4$ und $m - {}^3/_4$ als Anfangszustand vor. Nimmt m um 1 zu, dann sind dies die Anfangszustände $m - {}^1/_4$ und $m + {}^3/_4$.

Die Dubletts werden, wenn wir wie zu Beginn mit $R_i(m)$ und $P_i(m)$ die Schwingungszahlen der Linien bezeichnen, und alle Δ_{ij} und δ_{ij} Null sind, dargestellt durch

$$
\begin{aligned}
R_1 &\begin{cases} m + {}^1/_4 \to m - 1 + {}^3/_4 & R_1(m) + \Delta_{12}(m) - \delta_{22}(m-1) \\ m + 1 - {}^3/_4 \to m - {}^1/_4 & R_1(m) + \Delta_{21}(m-1) - \delta_{11}(m) \end{cases} \\
R_2 &\begin{cases} m - 1 + {}^3/_4 \to m - 1 + {}^1/_4 & R_2(m) + \Delta_{22}(m-1) - \delta_{12}(m-1) \\ m - {}^1/_4 \to m - {}^3/_4 & R_2(m) + \Delta_{11}(m) - \delta_{21}(m) \end{cases} \\
P_1 &\begin{cases} m - 1 + {}^1/_4 \to m - 1 + {}^3/_4 & P_1(m) + \Delta_{12}(m-1) - \delta_{22}(m-1) \\ m - {}^3/_4 \to m - {}^1/_4 & P_1(m) + \Delta_{21}(m) - \delta_{11}(m) \end{cases} \\
P_2 &\begin{cases} m - 2 + {}^3/_4 \to m - 1 + {}^1/_4 & P_2(m) + \Delta_{22}(m-2) - \delta_{12}(m-1) \\ m - 1 - {}^1/_4 \to m - {}^3/_4 & P_2(m) + \Delta_{11}(m-1) - \delta_{21}(m). \end{cases}
\end{aligned}
$$

Die Dublettabstände sind also

$$
\begin{aligned}
R_1(m): &\quad \Delta_{12}(m) - \Delta_{21}(m+1) - [\delta_{22}(m-1) - \delta_{11}(m)] \\
R_2(m): &\quad \Delta_{22}(m-1) - \Delta_{11}(m) - [\delta_{12}(m-1) - \delta_{21}(m)] \\
P_1(m): &\quad \Delta_{12}(m-1) - \Delta_{21}(m) - [\delta_{22}(m-1) - \delta_{11}(m)] \\
P_2(m): &\quad \Delta_{22}(m-2) - \Delta_{11}(m-1) - [\delta_{12}(m-1) - \delta_{21}(m)].
\end{aligned}
$$

Ein näheres Eingehen auf die Dubletts im Zusammenhang mit anderem Material soll auf später vorbehalten werden.

Man überzeugt sich leicht, daß die Störungen sich zwanglos in die hier gegebene Auffassung der Banden fügen.

Umgebung der Nullinie. Aus dem obigen Schema folgt, daß die Linien $R_1(1)$ $R_2(1)$ $P_1(1)$ $P_2(2)$ einfach sein müssen. Es liegt hier also prinzipiell die Möglichkeit vor, zwischen der hier gegebenen Auf-

fassung von der Struktur der Banden und derjenigen von Mecke-Fassbender experimentell zu entscheiden, da nach der letzteren nur die Linien $R_2(1)$ und $P_1(1)$ einfach sein müssen.

Trägheitsmoment. Aus den Werten für B und b in der Bande λ 3914 findet man nach der Theorie von Kratzer[1]) für das Trägheitsmoment des Anfangs- und Endzustandes die Werte $3{,}33 \cdot 10^{-40}$ und $3{,}59 \cdot 10^{-40}$. Diese Werte sind viermal so klein wie die, die man erhält, wenn man die Bande durchlaufend numeriert.

Durch analoge Betrachtungen kann man zeigen, daß auch bei den positiven Stickstoffbanden die Zusammenfassung der „starken" und „schwachen" Linien in Teilzweigen mit den Kombinationsbeziehungen in Einklang gebracht werden kann, ohne daß dabei neue Schwierigkeiten auftreten. Hierauf soll in einer folgenden Mitteilung eingegangen werden.

Leiden, Instituut voor theoretische natuurkunde, 20. Dezember 1924.

[1]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **67**, 127, 1922.

Über gestrichene und verschobene Spektralterme.

Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von A. Landé[1].

Von **O. Laporte** und **G. Wentzel** in München.

(Eingegangen am 6. Dezember 1924.)

§ 1. Die modellmäßige Deutung der p'-, d'-Terme von Ca. § 2. Das Verzweigungsprinzip von Landé und Heisenberg. § 3. Die Definition der „gestrichenen" und „verschobenen" Terme.

§ 1. Nach einer älteren Bemerkung von Bohr unterscheiden sich die p'-, d'-Terme des Ca-Spektrums von den p-, d-Termen modellmäßig dadurch, daß das zweite Valenzelektron statt in seiner Grundbahn (4_1) in einer 3_3-Bahn umläuft. Der eine von uns schloß aus dieser Vorstellung auf eine Kombinationsrelation zwischen den „gestrichenen" und „ungestrichenen" Seriengrenzen des Bogenspektrums und den Termen des Funkenspektrums[2]:

$$\infty p - \infty p' = 1s^+ - 3d^+ \simeq 13700\,\mathrm{cm}^{-1}. \qquad (1)$$

Diese Relation bestätigte sich, als die Berechnung der Grenze $\infty p'$ möglich wurde[3].

Gegen obige Auffassung wendete sich kürzlich A. Landé[1]. Er vertritt die Ansicht, daß in den p'-, d'-Zuständen des Ca-Atoms das zweite Valenzelektron sich nicht in einer 3_3-, sondern in einer 5_1-Bahn befinden solle. Dann müßte an Stelle von (1) gelten:

$$\infty p - \infty p' = 1s^+ - 2s^+ = 52165\,\mathrm{cm}^{-1}. \qquad (2)$$

Um diese Relation plausibel zu machen, gibt Landé l. c. (S. 152, Mitte) eine Zahlenreihe an, die zeigen soll, daß die Termdifferenzen $mp - mp'$, $md - md'$ mit wachsendem m entsprechend (2) gegen den Wert $52000\,\mathrm{cm}^{-1}$ tendieren. Diese Zahlenreihe ist unvollständig und könnte irreführen: man braucht nur die Daten für die beiden höheren p'-Terme[4] einzufügen, um zu sehen, daß sie in Wirklichkeit gegen einen rund viermal kleineren Wert konvergiert. Daß dieser Grenzwert exakt $13700\,\mathrm{cm}^{-1}$ entsprechend (1) ist, ergibt sich durch Berechnung von $\infty p'$ mittels einer Ritzschen Formel. Die ungewöhnlich große Ritzkorrektion der p'-Serien-

[1] A. Landé, ZS. f. Phys. **27**, 149, 1924.
[2] G. Wentzel, Phys. ZS. **24**, 104, 1923.
[3] Derselbe, ebenda **25**, 182, 1924.
[4] In Landés Bezeichnung:
$(4_1 5_2) \longrightarrow (5_1 5_2) = 3p_1 - np_1' = 12730 - 741 = 11989.$
$(4_1 6_2) \longrightarrow (5_1 6_2) = 4p_1 - op_1' = 6778 + 1999 = 11777.$

formel, die Landé derselben zum Vorwurf macht, erklärt sich aus den ungewöhnlich großen Dimensionen der inneren 3_3-Bahn. Im übrigen sei daran erinnert, daß auch die gewöhnliche Triplett-p-Serie von Ca starke Abweichungen von der Rydbergschen Formel aufweist.

Unsere Auffassung erhält noch eine besondere Stütze dadurch, daß in Amerika unabhängig von uns H. N. Russell und F. A. Saunders[1]) zu genau den gleichen Resultaten gelangt sind. Diese Autoren prüfen die Gleichung (1) an noch umfangreicherem experimentellen Material[2]); sie finden bei Ca fünf Glieder der p'- und zwei der d'-Serie. Die Ritzsche Formel stimmt in der p'-Serie zwar nur mäßig genau, aber auch nicht schlechter als bei den meisten Erdalkaliserien, und bestätigt die Gleichung (1) innerhalb der Fehlergrenze (einige $100\,\mathrm{cm}^{-1}$).

§ 2. Das Hauptargument Landés gegen unsere Auffassung bildet sein und Heisenbergs „Verzweigungsprinzip“[3]). Dieses sagt unter anderem aus, daß die gewöhnlichen Landéschen Zeemaneffekte (g-Werte) erster Stufe nur dann auftreten, wenn der Atomrumpf, soweit er unabgeschlossen ist, nur aus n_1-Bahnen (Azimutalquantum $k = 1$) aufgebaut ist. Da die p'-, d'-Terme ebenso wie die p-, d-Terme Zeemaneffekte erster Stufe haben, schließt man nach Landé-Heisenberg auf eine n_1-Bahn des zweiten Valenzelektrons. Diesen Schluß hält Landé für verbindlich, nach seiner Meinung „dürften Vorschläge zur Erklärung der gestrichenen Terme, die ihre Begründung nur auf Vergleichen zwischen Termschwingungszahlen bauen, nicht entfernt diejenige Sicherheit beanspruchen können, welche die klaren Gesetzmäßigkeiten des Zeemaneffekts liefern“. Wir möchten uns im Gegenteil auf den Standpunkt stellen, daß in der Spektroskopie nach wie vor nur Kombinationsbeziehungen entscheidende Beweiskraft haben. Das speziell auf das Neonspektrum zugeschnittene Verzweigungsprinzip von Landé und Heisenberg scheitert bei Calcium an der Kombinationsrelation (1).

Aber nicht nur bei Calcium, auch in der Mehrzahl der übrigen Spektren, deren Termstruktur man heute genügend übersehen kann, versagt das Verzweigungsprinzip. Fassen wir z. B. den Aufbau der Atome von Ca bis Co ins Auge. Da bei ihnen nur Zeemaneffekte erster Stufe auftreten, müßte man nach Landé und Heisenberg erwarten, daß

[1]) H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ., im Erscheinen. Herr Russell stellte uns freundlicherweise das Manuskript zur Verfügung.

[2]) F. A. Saunders und H. N. Russell, Phys. Rev. **22**, 201, 1923.

[3]) A. Landé und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924.

alle Elektronen vom 19. bis 26. in *s*-Bahnen gebunden würden. Gerade in den Spektren dieser Elemente spielen aber die *s*-Terme, die nach Landé-Heisenberg für die dauernde Reproduktion der Systeme erster Stufe nötig sein sollen, eine ganz untergeordnete Rolle [1]). In den Bogenspektren tritt nur zweimal (bei Cr und Mn) ein *s*-Term als Grundterm auf, in den Funkenspektren [2]) sogar wahrscheinlich nur ein einziges Mal (bei Mn^+); sonst sind die Grundterme überall *d*- oder *f*-Terme [3]). Wollte man hier das Landé-Heisenbergsche Verfahren anwenden, so käme man zu weit mehr Seriensystemen von weit höherer Vielfachheit, als tatsächlich gefunden worden sind, und würde sich in Widerspruch setzen zu der sonst überall bestätigten Regel, daß die maximale Multiplizität stets um 1 größer als die Maximalvalenz ist. Schließlich verlangt das Verzweigungsprinzip noch, daß alle Seriensysteme, außer dem höchsten und dem niedrigsten, doppelt vorhanden sind — ebenfalls im Widerspruch mit der Erfahrung (Ti, Mn). Aber auch in dem einfacheren Falle, daß der Grundterm des Funkenspektrums ein *s*-Term ist, versagt das Prinzip; z. B. dürfte, da der Grundzustand von Cr und Mn^+ einem Septett-*s*-Term entspricht, das Mn-Bogenspektrum nach Landé-Heisenberg nur zwei Seriensysteme besitzen, während in Wirklichkeit drei Systeme (Quartett, Sextett, Oktett) nachgewiesen sind.

§ 3. Auf Grund einer Auswahlregel, die der eine von uns gelegentlich der Termordnung des Eisenspektrums [4]) gefunden und die sich auch in anderen Spektren [5]) bewährt hat, ist eine strenge Unterscheidung zwischen gestrichenen und ungestrichenen Termen möglich. Landé faßt den Begriff der gestrichenen Terme weiter, was uns unzweckmäßig und verwirrend scheint; auch gebraucht er die Bezeichnung „verschobene Terme" in anderem Sinne als Gieseler und Grotrian [6]), die diesen letzteren Begriff zuerst auf Spektren mit gewöhnlichen Zeemaneffekten anwandten. Z. B. bezeichnet Landé die drei durchaus normal kombinierenden Bergmannterme des Cr als gestrichen, während sie nach unserer Auffassung und nach Gieseler-Grotrian ungestrichen, aber verschoben sind.

---

[1]) Vgl. O. Laporte, Phys. ZS. **24**, 510, 1923; ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924; **26**, 1, 1924.

[2]) Vgl. Meggers, Kiess und Walters, Journ. Opt. Soc. Amer. **9**, 355, 1924.

[3]) Auch die nächst höheren (metastabilen) Terme haben fast durchweg $k > 1$.

[4]) O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135; **26**, 1, 1924.

[5]) H. Gieseler und W. Grotrian, ebenda **25**, 342, 1924.

[6]) Dieselben, ebenda, S. 165. „Verschoben" nennt Landé die bezüglich Intervallregel und Zeemaneffekt andersartigen Ne-Terme, für welche wir die Bezeichnung „reduziert" beibehalten möchten.

Eine Theorie der gestrichenen Terme in den komplizierten Spektren hätte zuerst das oben erwähnte Auswahlprinzip zu erklären. Wir sind im Gegensatz zu Landé der Meinung, daß sich gestrichene und verschobene Termsysteme im allgemeinen auf tiefliegende metastabile Funkenterme aufbauen und nicht auf einzelne Komplexstrukturniveaus des Grundterms, noch auf höhere Serienglieder der Grundtermfolge. Wo der sich so deutlich darbietende Unterschied in den Auswahlregeln dieser beiden Termkategorien herrührt, bleibt noch unerklärt. Merkwürdig ist übrigens, daß sich bei der großen Anzahl tiefliegender metastabiler Terme aller Azimutalquanten, wie sie die komplizierten Spektren zeigen, keine größere Mannigfaltigkeit der Auswahlgesetze feststellen läßt, sondern daß vielmehr alle Kombinationen widerspruchslos der obigen Regel zu folgen scheinen[1]).

München, Institut für theoretische Physik, November 1924.

[1]) Ob die bisweilen mit ziemlicher Intensität auftretenden Kombinationen mit $\Delta k = 2$ als Durchbrechungen der gewöhnlichen Auswahlregeln oder als Andeutungen neuer aufzufassen sind, möchten wir dahingestellt sein lassen.

Bemerkungen zu vorstehender Kritik von O. Laporte und G. Wentzel.

Von **A. Landé** in Tübingen.

(Eingegangen am 23. Dezember 1924.)

Die beiden Verfasser wenden sich in ihrer Kritik meiner Auffassung der gestrichenen Terme gegen einige von mir ausdrücklich als unsicher und belanglos bezeichnete Nebenbemerkungen über Termgrößenbeziehungen. Die eigentlichen Argumente, nämlich die gesamten Erfahrungen über Multiplettstruktur und Zeemaneffekt und ihre Deutung auf Grund der Quantentheorie des Atombaues, werden dagegen nicht kritisiert.

Die Gegengründe gegen das Verzweigungsprinzip, dessen Gültigkeit Laporte und Wentzel bezweifeln, richten sich gegen eine falsche Auslegung dieses Prinzips infolge Verwechslung des Atomrumpfes mit dem Ion. Inzwischen ist erstens eine Voraussage über die vorher gänzlich rätselhaften Zeemaneffekte der Multipletts höherer Stufe auf Grund des Verzweigungsprinzips gelungen. Zweitens ist von anderer Seite ein inniger Zusammenhang dieses Prinzips mit dem Aufbauprinzip bzw. die Identität beider Prinzipien klargestellt worden, wodurch unerwartete und in der Erfahrung bestätigte Voraussagen tiefliegender Art gemacht werden konnten. Ich hoffe deshalb, daß auch die beiden Verfasser sich bald von der Richtigkeit und Fruchtbarkeit des Verzweigungsprinzips überzeugen und die aus ihm gewonnenen Folgerungen bei der Analyse komplizierter Spektren selbst oft benutzen werden.

Die Intensitäten der Zeemankomponenten.

Von **Helmut Hönl** in München.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. November 1924.)

Es wird ein Vorschlag gemacht, gewisse von Sommerfeld und Heisenberg gezogene Folgerungen aus dem Bohrschen Korrespondenzprinzip für die Intensitäten beim Zeemaneffekt zu einer „Korrespondenzregel" arithmetisch zu verschärfen, welche sich einerseits dem Rahmen schon bekannter Regeln (insbesondere der Burger-Dorgeloschen Summenregeln) einfügt, andererseits aber ein allgemeines Schema für die Intensitäten der Zeemankomponenten aufzustellen gestattet.

Vor kurzem ist in dieser Zeitschrift von L. S. Ornstein und H. C. Burger das Intensitätsschema für die Komponenten (hinreichend schwache magnetische Felder vorausgesetzt) der Linien des einfachen Dubletts und Tripletts (sp) und (ps) veröffentlicht worden[1]), wie es sich bei einer gewissen Verallgemeinerung der bei den Intensitäten der unzerlegten Multipletts bewährten Burger-Dorgeloschen Summenregeln ergibt. Die dabei zur Anwendung gelangten Regeln sollen hier noch einmal zusammengestellt werden:

1. Symmetrieregel. Komponenten des magnetischen Zerlegungsbildes, welche symmetrisch zur Lage einer magnetisch nicht beeinflußten Linie liegen, besitzen gleiche Intensität[2]).

2. Polarisationsregel. Im Quereffekt sind die Summen aller π- und σ-Komponenten für jede Linie eines Multiplettsystems einander gleich.

---

[1]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **29**, 241, 1924; vgl. hierzu eine erste Arbeit dieser Verfasser, ebenda **28**, 135, 1924. Wir stützen uns hier auf die als Nachtrag zu letztgenannter Arbeit vorgenommene Verallgemeinerung. Bezüglich der Burger-Dorgeloschen Summenregeln vgl. H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1924.

[2]) Eine ausführliche Zusammenstellung der Abweichungen von dieser Regel findet sich bei Zeeman, Magnetooptische Untersuchungen, 1914, Kap. 7. Eine Abweichung dieser Art glaubt auch neuerdings Wali Mohammed, Phil. Mag. **48**, 586, 1924, bei der normalen Aufspaltung der Linie $\lambda = 6364$ Å im Zinkspektrum durch sehr schwache magnetische Felder (0 bis 800 Gauß) nachgewiesen zu haben. Er fand die σ-Komponente größerer Wellenlänge intensiver als diejenige kleinerer Wellenlänge und damit parallel gehend eine Antisymmetrie in bezug auf die Lage zur unzerlegten Linie.

Gegen die Gültigkeit dieser letzten Regel sind von Bohr Bedenken geltend gemacht worden[1]). Zugunsten der Regel kann gegenwärtig nur angeführt werden, daß sie zusammen mit der vorangehenden und der nachfolgenden Regel erstens die Intensitätswerte für die Zeemanzerlegung des *D*-Liniendubletts in vollkommener Übereinstimmung mit der Voigtschen Koppelungstheorie[2]) wiedergibt und zweitens bei der Linie $s_1 p_1$ des einfachen Tripletts (innere Quantenzahl von Anfangs- und Endniveau = 1) das Landésche Verbot für den Übergang der magnetischen Quantenzahlen $0 \to 0$ enthält.

Zu der dritten Regel, welche das Hauptpostulat darstellt, gelangt man auf dem folgenden Wege:

a) Die Deutung der Intensitäten der Multiplettlinien hat dazu geführt, jedem durch eine innere Quantenzahl j charakterisierten Energieniveau ein statistisches Gewicht beizulegen, welches gleich der Zahl der magnetischen Niveaus ist, in welche es unter dem Einfluß eines äußeren magnetischen Feldes zerfällt[3]). Wir gelangen daher mit Notwendigkeit dazu, jedem einzelnen magnetischen Niveau unabhängig von seiner magnetischen Quantenzahl m das statistische Gewicht 1 beizulegen.

b) Überträgt man nun die für die Übergänge zwischen den Energieniveaus j gültigen Burger-Dorgeloschen Summenregeln auf die Übergänge zwischen magnetischen Niveaus m, so wird man die analogen Regeln nicht für die vom Standpunkt des Beobachters abhängigen Intensitäten, sondern für die allseitig gestrahlte Energie anzusetzen haben. Quantentheoretisch entspricht dieser das Produkt aus $h\nu$ in die (relative) Zahl der Lichtquantenprozesse in der Zeiteinheit, die wir weiterhin die „Sprungzahl" des Übergangs nennen wollen. Der Zusammenhang zwischen Sprungzahlen und Intensitäten im Quereffekt ist der folgende: Nach klassischer Auffassung wird die emittierte Strahlung von schwingenden Dipolen erregt, wobei die Schwingungen bei den π-Komponenten in Richtung der Kraftlinien, bei den σ-Komponenten kreisförmig in einer Ebene senkrecht zu den Kraftlinien erfolgen. Da nun bei der Ausstrahlung in einer Richtung

---

[1]) Gottinger Vorträge (III. Vortrag, 14. Juni 1922). Bohr stützt sich hier offenbar auf Beobachtungen von Egoroff und Georgiewsky, wonach in der Gesamtstrahlung gewisser magnetisch zerlegter Spektrallinien die σ-Komponenten überwiegen (vgl. W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, 1908, S. 77).

[2]) Ann. d. Phys. **41**, 403, 1913 und **42**, 210, 1913. Vgl. hierzu A. Sommerfeld, Quantentheoretische Umdeutung der Voigtschen Theorie des anomalen Zeemaneffekts vom *D*-Linientypus. ZS. f. Phys. **8**, 257, 1922.

[3]) Bei den Sommerfeldschen j-Werten ist das statistische Gewicht auf Grund einer einfachen geometrischen Konstruktion $= 2j + 1$.

senkrecht zu den Kraftlinien nach der klassischen Elektrodynamik zwar die ganze lineare Schwingung, aber nur eine lineare Komponente der Kreisschwingung zur Geltung kommt, so hat man demnach beim Übergang von den beobachteten Intensitäten zu den Sprungzahlen bei den σ-Komponenten einen Faktor 2 hinzuzunehmen[1]).

3. Summenregel. Für jeden Übergang der inneren Quantenzahlen $j_a \longrightarrow j_e$ (jede Multiplettlinie) ist die Summe der Sprungzahlen von einem magnetischen Anfangsniveau m_a nach allen erlaubten magnetischen Endniveaus m_e unabhängig von m_a gleich dem statistischen Gewicht des magnetisch nicht zerlegten Endniveaus j_e; ebenso ist die Summe der Sprungzahlen von allen erlaubten Anfangsniveaus nach einem Endniveau m_e unabhängig von m_e und gleich dem statistischen Gewicht des magnetisch nicht zerlegten Anfangsniveaus j_a.

Die bisherigen Regeln erweisen sich bei den Linien des einfachen Dubletts und Tripletts als ausreichend, dagegen im allgemeinen nicht mehr bei den höheren Termkombinationen. Es soll nun hier ein Vorschlag gemacht werden, die Folgerungen aus dem Bohrschen Korrespondenzprinzip für den hier vorliegenden Sonderfall der Zeemaneffekte derart zu verschärfen, daß sie sich einerseits dem Rahmen der bisherigen Regeln einfügen, andererseits aber darüber hinausgehend zusammen mit den vorstehenden Regeln zugleich ein allgemeines Schema für die Sprungzahlen bei beliebigen Zeemanaufspaltungen aufzustellen gestatten. Ich gelange hierbei, wie ich erfahre, zu genau denselben Formeln, welche schon vor drei Jahren von W. Heisenberg[2]) im Falle der Gültigkeit der Polarisationsregel angegeben, aber wegen der scheinbaren Unmöglichkeit ihrer Verifizierung seinerzeit nicht veröffentlicht worden sind. Beim gegenwärtigen Stande des Intensitätsproblems erscheinen aber diese Formeln durch ihren Zusammenhang mit den Summenregeln in einer neuen Beleuchtung.

---

[1]) Man mag einwenden, daß diese Überlegung hinfällig wird, sobald man den Boden der klassischen Theorie verläßt und die Lichtausbreitung etwa im Sinne der extremen Quantentheorie der Strahlung als einen streng einseitig gerichteten Prozeß auffaßt. Wie sich aber auch die Entwicklung gestalten mag, so wird doch zweifellos die energetisch-statistische Seite der Betrachtung, die für unseren Schluß allein maßgebend war, von der Umgestaltung unberührt bleiben.

[2]) Bei Vorarbeiten zu der Abhandlung: A. Sommerfeld und W. Heisenberg, Die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten, ZS. f. Phys. **11**, 131, 1922; bei Herstellung der Figuren in dieser Arbeit wurde indessen von der Polarisationsregel und daher auch von den hier zu begründenden Formeln kein Gebrauch gemacht.

§ 1. Korrespondenzregel für die Zeemanintensitäten. A. Sommerfeld und W. Heisenberg haben l. c. die Intensitätsfrage für Mehrfachlinien und ihre Zeemankomponenten nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip behandelt und sind für letztere zu folgenden Ergebnissen gelangt: Ordnet man jedem der drei Hauptfälle: $\Delta j = +1,\ 0,\ -1$ die drei Unterfälle: $\Delta m = +1,\ 0,\ -1$ zu, welchen die Intensitäten J_{+1}, J_0, J_{-1} im Quereffekt zugehören, und bezeichnet man ferner den Winkel, welchen der Vektor des resultierenden Impulsmoments des Atoms $\frac{h}{2\pi} j$ mit der Kraftlinienrichtung bildet, mit Θ, so ergibt das Korrespondenzprinzip für den Grenzfall eines unendlich schwachen magnetischen Feldes:

$$\left.\begin{array}{l}\Delta j = +1: \\ \Delta j = 0: \\ \Delta j = -1:\end{array}\right\} J_{-1} : J_0 : J_{+1} = \left\{\begin{array}{ccc} \frac{1}{4}(1-\cos\Theta)^2 & : \sin^2\Theta & : \frac{1}{4}(1+\cos\Theta)^2 \\ \frac{1}{4}\sin^2\Theta & : \cos^2\Theta & : \frac{1}{4}\sin^2\Theta \\ \frac{1}{4}(1+\cos\Theta)^2 & : \sin^2\Theta & : \frac{1}{4}(1-\cos\Theta)^2 \end{array}\right\} \quad (1)$$

Da nun wegen der Richtungsquantelung des Impulsmomentes eines Atoms im Magnetfelde

$$\cos\Theta = \frac{m}{j},$$

so können wir die Gleichungen auch schreiben:

$$\left.\begin{array}{l}\Delta j = +1: \\ \Delta j = 0: \\ \Delta j = -1:\end{array}\right\} J_{-1} : J_0 : J_{+1} = \left\{\begin{array}{ccc} \frac{1}{4}(j-m)^2 & : j^2 - m^2 & : \frac{1}{4}(j+m)^2 \\ \frac{1}{4}(j^2-m^2) & : m^2 & : \frac{1}{4}(j^2-m^2) \\ \frac{1}{4}(j+m)^2 & : j^2 - m^2 & : \frac{1}{4}(j-m)^2 \end{array}\right\} \quad (1a)$$

Die Anwendung des Korrespondenzprinzips bietet die bekannte Schwierigkeit, daß es unbestimmt läßt, ob seine Formeln auf den Anfangs-, End- oder irgend einen Zwischenzustand des Atoms anzuwenden sind. Am ehesten wird man in den wenigen Fällen, wo die maßgebenden Quantenzahlen für Anfangs- und Endzustand einander gleich sind, eindeutige Aussagen erwarten dürfen.

Ein solcher Fall liegt hier nur vor, wenn gleichzeitig $\Delta j = 0$ und $\Delta m = 0$. Die π-Komponenten verhalten sich nun nach der mittleren Gleichung (1a) im Falle $\Delta j = 0$ wie die Quadrate der magnetischen Quantenzahlen m (unabhängig davon, ob m ganzzahlig oder halbzahlig ist). Die einzige Linie, welche bisher zur Prüfung herangezogen werden kann, ist die Linie $s_1 p_1$ des einfachen Tripletts. (Die Indizes sollen hier und im folgenden die inneren Quantenzahlen der Niveaus nach

Sommerfeld bedeuten[1]).) Das Korrespondenzprinzip ergibt hier eindeutig, daß dem Übergang der magnetischen Quantenzahlen $0 \longrightarrow 0$ die Intensität 0 zugehört (Landésches Verbot). Tatsächlich ergeben auch die bisherigen Regeln für diesen Übergang die Intensität 0[2]).

Zu keiner Eindeutigkeit führt das Korrespondenzprinzip dagegen in den Fällen $\Delta j = \pm 1$. Das geringere Maß von Unbestimmtheit liegt auch hier wieder bei den π-Komponenten ($\Delta m = 0$) vor. Hier haben wir die Linie $s_1 p_2$ des einfachen Tripletts[3]), welcher ein Quantensprung $\Delta j = +1$ entspricht, zum Vergleich heranzuziehen. Unsere bisherigen Regeln verlangen, daß sich die Intensitäten der zu den Übergängen der magnetischen Quantenzahlen $0 \longrightarrow 0$ und $1 \longrightarrow 1$ gehörigen π-Komponenten wie 4 : 3 verhalten[4]). Dieses Verhältnis erhält man aus den Formeln (1a) nur, wenn man $j = j_a = 2$ einsetzt; denn es ist $(2^2 - 0^2) : (2^2 - 1^2) = 4 : 3$.

Ganz ebenso würde man bei einem Übergang $1 \longrightarrow 2$ der inneren Quantenzahlen ($\Delta j = -1$) für die π-Komponenten $j = j_e = 2$ einzusetzen haben, da das zu diesem Übergang gehörige Intensitätsschema aus dem soeben angeführten durch Vertauschung von j_a und j_e einerseits, m_a und m_e andererseits hervorgeht.

Verallgemeinert man diese Ergebnisse für beliebige Zeemanaufspaltungen, so gelangt man zur Aufstellung der folgenden

Korrespondenzregel: Bei Zugrundelegung des Sommerfeldschen Schemas für die inneren Quantenzahlen verhalten sich die Intensitäten der π-Komponenten in den Fällen:

$\Delta j = 0$: wie die Quadrate der magnetischen Quantenzahlen m,

$\Delta j = +1$: wie die Differenzen der Quadrate der inneren Quantenzahl des Anfangsniveaus j_a und der magnetischen Quantenzahlen m

$$j_a^2 - m^2,$$

$\Delta j = -1$: wie die Differenzen der Quadrate der inneren Quantenzahl des Endniveaus j_e und der magnetischen Quantenzahlen m

$$j_e^2 - m^2.$$

Das Korrespondenzprinzip scheint seinem Wesen nach einer Verschärfung durch zusätzliche Regeln zu bedürfen. Es selbst kann nur den allgemeinen, im einzelnen nicht scharf definierten Verlauf der Intensitäten

[1]) Dieselbe Linie ist bei Ornstein und Burger mit sp_2 bezeichnet.
[2]) In der Bezeichnung von Ornstein und Burger ist $y_0 = 0$.
[3]) Bei Ornstein und Burger mit sp_1 bezeichnet.
[4]) Bei Ornstein und Burger ist $b_2 : b_1 = 4 : 3$.

vorzeichnen. In dem Spielraum, welchen es bei seiner Anwendung noch gewährt, werden nun durch die aufgestellten Regeln solche Intensitäts- bzw. Sprungzahlenwerte hervorgehoben, welche durch besonders einfache arithmetische Zusammenhänge ausgezeichnet sind.

Dem Wortlaut der Korrespondenzregel zufolge hängen die Intensitäten nur vom Übergang der inneren Quantenzahlen $j_a \longrightarrow j_e$, dagegen nicht vom Seriencharakter der unzerlegten Linie (azimutale Quantenzahl k und Termmultiplizität r) ab. Diese durch unsere Regeln postulierte weitgehende Einfachheit des Intensitätsschemas ist natürlich zunächst hypothetisch und bedarf der empirischen Nachprüfung. Korrespondenzmäßig beruht sie (ebenso wie die Gleichungen (1) und (1a)) auf dem speziellen kinematischen Charakter der idealisierten atomaren Bewegungen[1]).

§ 2. **Anwendung auf den Fall $\Delta j = 0$.** Es ist offenbar zu zeigen, daß die Korrespondenzregel mit den übrigen Regeln (Einleitung) nicht in Widerspruch steht.

Wir bringen den erforderlichen Nachweis zunächst für den Fall $\Delta j = 0$ und es sei j ganzzahlig.

Schema 1.

m	j	$j-1$	$j-2$	$j-3$	$j=4 \ldots$
j	j^2	j			
$j-1$	j	$(j-1)^2$	$2j-1$		
$j-2$		$2j-1$	$(j-2)^2$	$3j-3$	
$j-3$			$3j-3$	$(j-3)^2$	$4j-6$
$j-4$				$4j-6$	$(j-4)^2 \ldots$
$\ldots$					$\ldots$

Die in der obersten Zeile des vorstehenden Schemas eingetragenen Werte bedeuten die magnetischen Quantenzahlen des Anfangsniveaus m_a, die in der links stehenden Kolonne die magnetischen Quantenzahlen m_e, wobei beidemal $-j \leqq m \leqq j$. Nach dem Auswahlprinzip für die magnetischen Quantenzahlen sind alle Übergänge verboten, die der Bedingung $|\Delta m| \leqq 1$ widersprechen. Die von 0 verschiedenen Sprungzahlen erfüllen daher einen in unserem Schema diagonal von links oben nach rechts unten verlaufenden Streifen, wobei die Diagonale $\Delta m = 0$ den π-Komponenten, die Parallelreihen $\Delta m = \pm 1$ den σ-Komponenten entsprechen. Nach der Korrespondenzregel sind in der Diagonalreihe $\Delta m = 0$ direkt

[1]) Vgl. hierüber die eingangs zitierte Arbeit von A. Sommerfeld und W. Heisenberg (Einleitung).

die Quadratzahlen der magnetischen Quantenzahlen m eingesetzt[1]). Damit sind zufolge der übrigen Regeln die Sprungzahlen bereits festgelegt. Zunächst ergibt sich als Gesamtintensität der π-Komponenten:

$$\sum J_\pi = \sum_{m=-j}^{j} m^2 = \frac{j(j+1)(2j+1)}{3}. \tag{2}$$

Nach der Polarisationsregel muß die Gesamtintensität der π-Komponenten derjenigen der σ-Komponenten gleich sein:

$$\sum J_\pi = \sum J_\sigma \tag{3}$$

Da nun aber die Summe der Sprungzahlen für die σ-Komponenten der doppelten Intensitätssumme gleichzusetzen ist (vgl. Einleitung), so ergibt sich aus (2) und (3) für die Gesamtsumme der Sprungzahlen des Schemas:

$$\sum J_\pi + 2\sum J_\sigma = j(j+1)(2j+1) \tag{4}$$

und hieraus für die Summe der Sprungzahlen in einer horizontalen oder einer vertikalen Reihe durch Division mit der Zahl der Horizontal- oder Vertikalreihen $2j+1$:

$$j(j+1). \tag{5}$$

Aus den Sprungzahlen für die π-Komponenten ergeben sich die Sprungzahlen für die σ-Komponenten schrittweise durch Anwendung der Summenregeln. Man überblickt leicht das allgemeine Bildungsgesetz, wonach den folgenden Übergängen folgende Sprungzahlen entsprechen:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta m = -1,\ j-q \to j-q+1: && qj - \frac{q(q-1)}{2}, \\ &\Delta m = 0,\quad j-q \to j-q: && (j-q)^2, \\ &\Delta m = +1,\ j-q \to j-q-1: && (q+1)j - \frac{q(q+1)}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Unser Schema ist aber gewiß nur dann innerlich widerspruchsfrei, wenn es auch die Symmetrieregel befolgt, von welcher bisher kein Gebrauch gemacht wurde; anderenfalls würden sich für die Sprungzahlen der σ-Komponenten verschiedene Werte ergeben, je nachdem man von der oberen linken oder der unteren rechten Ecke her nach den Summenregeln entwickelt. Um einzusehen, daß dies nicht der Fall ist, genügt es z. B., sich nach (6) davon zu überzeugen, daß zu den Übergängen $j-1 \to j$ und $-j+1 \to -j$ einerseits, $j \to j-1$ und $-j \to -j+1$ andererseits die gleichen Sprungzahlen, nämlich beidemal j, gehören.

[1]) Bei dieser Normierung ist das statistische Gewicht des einzelnen magnetischen Niveaus nicht mehr $= 1$, sondern $= \frac{j(j+1)}{2j+1}$ angenommen; siehe unten (4).

Schließlich ist noch zu zeigen, daß das Schema auch der Bedingung (3) genügt. Wir erhalten $\sum J_m$, indem wir die Summe der Sprungzahlen in einer der Parallelreihen zur Reihe $\Delta m = 0$, etwa in der Reihe $\Delta m = -1$, bilden. Die Ausführung der Summation ergibt nach (6):

$$\sum J_m = \sum_{q=1}^{2j} \left\{ q(j+\tfrac{1}{2}) - \frac{q^2}{2} \right\} = j(2j+1)(j+\tfrac{1}{2}) - \frac{j(2j+1)(4j+1)}{6}$$
$$= \frac{j(j+1)(2j+1)}{3}.$$

Der Vergleich mit Gl. (2) zeigt, daß die Bedingung (3) erfüllt ist.

Der Fall, daß j halbzahlig, läßt sich, was das formal Arithmetische anlangt, auf denjenigen ganzzahliger j zurückführen. Die Möglichkeit hierzu liegt darin, daß die Summenformel

$$\sum_{m=\frac{1}{2},\,\frac{1}{2}}^{j} m^2 = \frac{j(j+1)(2j+1)}{6},$$

welche zur Berechnung der Sprungzahlensumme benutzt wird, sowohl für ganzzahlige wie für halbzahlige m- und j-Werte gilt, wobei man, wie unter dem Summenzeichen angedeutet ist, im ersten Gliede der Reihe bei ganzzahligen Reihengliedern $m = 1$, bei halbzahligen $m = \frac{1}{2}$ einzusetzen hat. Daher läßt sich alles, was für ganzzahlige j gesagt wurde, auf halbzahlige j Wort für Wort übertragen.

Auf einen bemerkenswerten Unterschied zwischen ganzzahligen und halbzahligen Quantenzahlen soll jedoch hingewiesen werden. In beiden Fällen bestimmen die vorstehenden Regeln das Intensitätsschema vollständig. Man überzeugt sich aber leicht, daß bei halbzahligem j die Polarisationsregel ohne Verstoß gegen die übrigen Regeln außer acht gelassen werden kann. Man erhält nämlich jederzeit ein im Sinne dieser Regeln widerspruchsloses Schema, welchen (positiven und nicht zu kleinen) Wert man auch für die Summe der Sprungzahlen in einer horizontalen oder vertikalen Reihe (bzw. für die Gesamtsumme der Sprungzahlen) vorschreiben mag. Anders bei ganzzahligen Quantenzahlen: hier läßt das aufgestellte Schema einen entsprechenden Eingriff nicht zu, ohne daß seine innere Widerspruchslosigkeit verletzt würde [1]). Korrespondenzregel und Summenregel allein bestimmen hier das Sprungzahlenschema vollständig, indem sie die Gesamtsumme der Sprungzahlen relativ zur Normierung der Sprungzahlen für die π-Komponenten schon festlegen. Daher erweisen

[1]) Der Leser überzeugt sich von diesem allgemeinen Unterschied am leichtesten an Spezialfällen, etwa an den Beispielen in § 4.

sich bei ganzzahligen j Symmetrieregel und Polarisationsregel, bei halbzahligen j aber nur die Symmetrieregel als eine Folge der Summenregeln und der Korrespondenzregel.

In den letzteren Umständen möchten wir erst die eigentliche Rechtfertigung für die Aufstellung der Korrespondenzregel in der für den Fall $\Delta j = 0$ angegebenen Form erblicken.

Wir wollen noch die Ausdrücke (6) statt in j und q in j und $m = m_a$ angeben. Zu diesem Zwecke haben wir $q = j - m$ zu substituieren und erhalten nach leichter Umformung:

$$\left.\begin{array}{ll} m \to m+1 : & \frac{1}{2}(j-m)(j+m+1), \\ m \to m : & m^2, \\ m \to m-1 : & \frac{1}{2}(j-m+1)(j+m). \end{array}\right| \qquad (6\,a)$$

Der Vergleich mit der zweiten Zeile der Gleichungen (1a) zeigt, daß die Werte (6a) in jene im Grenzfall unendlich großen Quantenzahlen asymptotisch übergehen [1]).

Was endlich die charakteristische Ganzzahligkeit der Sprungzahlen angeht, so kommt diese bei ganzzahligem j bei der gewählten Normierung dadurch zustande, daß in dem Ausdruck (4) für die Sprungzahlensumme die Zahl der Horizontal- und Vertikalreihen $2j + 1$ direkt als Faktor auftritt. Sollen auch bei halbzahligem j nur ganze Sprungzahlen auftreten, so hat man die Werte des Schemas I noch mit dem Faktor 4 zu multiplizieren [2]).

§ 3. Anwendung auf den Fall $\Delta j = +1$. Wir wenden uns zum Falle $\Delta j = +1$. Dann gelangen wir für den Übergang $j + 1 \to j$ zu dem folgenden allgemeinen Schema:

Schema II.

m	$j+1$	j	$j-1$	$j-2$	$j-3$	...
j	$(j+1)(2j+1)$	$(j+1)^2-j^2$	1			
$j-1$		$j(2j+1)$	$(j+1)^2-(j-1)^2$	3		
$j-2$			$j(2j-1)$	$(j+1)^2-(j-2)^2$	6	
$j-3$				$(j-1)(2j-1)$	$(j+1)^2-(j-3)^2$	...
...					...	

[1]) Man beachte, daß die Gleichungen (1a) für Intensitäten, die Ausdrücke (6) aber für Sprungzahlen gelten, weswegen sich die Ausdrücke für die σ-Komponenten in jenem Grenzfall noch um einen Faktor 2 unterscheiden!

[2]) Aus dem Voranstehenden geht weiter hervor, daß nur bei ganzzahligem j die Sprungzahlen schon durch Korrespondenz- und Summenregel ganzzahlig festgelegt werden, bei halbzahligem j dagegen erst durch Hinzunahme der Polarisationsregel (bei halbzahligem j je nach der Normierung „ganzzahlig" bis auf einen Faktor 4).

In die Reihe $\Delta m = 0$ haben wir nach der Korrespondenzregel die Quadratzahldifferenz $(j+1)^2 - m^2$ gesetzt[1]). Daher ergibt sich:

$$\sum J_\pi = \sum_{m=-j}^{j} \{(j+1)^2 - m^2\} = (2j+1)(j+1)^2 - \frac{j(j+1)(2j+1)}{3}$$
$$= \frac{(j+1)(2j+1)(2j+3)}{3}. \tag{7}$$

Hieraus schließt man ebenso wie im Falle $\Delta j = 0$ nach der Polarisationsregel auf die Gesamtsumme der Sprungzahlen für π- und σ-Komponenten:

$$(j+1)(2j+1)(2j+3) \tag{8}$$

und daher weiter:

Sprungzahlensumme in einer Horizontalreihe
$$= (j+1)(2j+3), \tag{9a}$$
Sprungzahlensumme in einer Vertikalreihe
$$= (j+1)(2j+1). \tag{9b}$$

Bei schrittweiser Anwendung der Summenregeln tritt in der Reihe der σ-Komponenten $\Delta m = -1$ von links nach rechts die Zahlenreihe

$$1, 3, 6, 10, 15, 21, 28, 36 \ldots \tag{10}$$

auf, deren Gesetz darin liegt, daß die Differenz je zweier aufeinanderfolgender Glieder mit jedem Schritte nach rechts um 1 zunimmt. In die Reihe $\Delta m = +1$ kommen Produkte von zwei Faktoren zu stehen, von denen abwechselnd mit jedem Schritt nach rechts der erste um 1, der zweite um 2 abnimmt. Das allgemeine Bildungsgesetz der Sprungzahlen kann daher zusammengefaßt werden:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta m = -1,\ j-q \to j-q+1 : \frac{q(q+1)}{2}. \\ &\Delta m = 0,\quad j-q \to j-q : \quad (j+1)^2 - (j-q)^2, \\ &\Delta m = +1,\ j-q \to j-q-1 : \frac{(2j-q)(2j-q+1)}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Auch hier ist das Schema zunächst insofern widerspruchsfrei, als es von links oben und rechts unten her entwickelt sich als dasselbe erweist (Symmetrieregel), wovon man sich hier in ebenso einfacher Weise wie im Falle $\Delta j = 0$ überzeugt. Daß es auch der Bedingung (3) genügt,

[1]) Das statistische Gewicht des einzelnen magnetischen Niveaus wird damit $= j + 1$ angesetzt; siehe unten (8).

beweist man wieder ganz entsprechend. Es ergibt sich durch Summation aller Sprungzahlen der Reihe $\Delta m = -1$ nach (10) bzw. (11):

$$\sum J_a = \frac{1}{2}\sum_{q=1}^{2j+1}(q^2+q) = \frac{(2j+1)(2j+2)(2j+3)}{12} + \frac{(2j+1)(2j+2)}{4}$$
$$= \frac{(j+1)(2j+1)(2j+3)}{3}$$

in Übereinstimmung mit dem Ausdruck (7).

Was wieder das Arithmetische und die Abhängigkeit der Regeln voneinander angeht, so gilt in allen Teilen genau Entsprechendes[1]). Hierdurch möchten wir für den Fall $\Delta j = +1$ die angegebene Fassung der Korrespondenzregel rechtfertigen, welche hier durch das Korrespondenzprinzip selbst weniger deutlich als für $\Delta j = 0$ vorgezeichnet war.

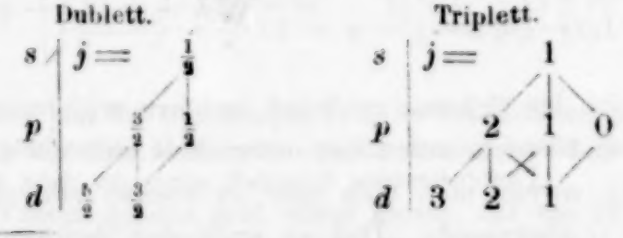
Endlich mögen noch die Ausdrücke (11) in die Quantenzahlen j und $m = m_a$ umgerechnet angegeben werden:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta m = +1, \quad m \to m+1 : \tfrac{1}{2}(j-m)(j-m+1), \\ &\Delta m = 0, \quad\ m \to m : \quad (j+1)^2 - m^2, \\ &\Delta m = -1, \quad m \to m-1 : \tfrac{1}{2}(j+m)(j+m+1). \end{aligned}\right\} \qquad (11\,a)$$

Der Vergleich mit der ersten Zeile der Gleichungen (1a) zeigt auch hier die asymptotische Gleichheit der beiden Darstellungen für sehr hohe Quantenzahlen.

Der allein noch übrigbleibende Fall $\Delta j = -1$ bietet nichts Neues. Er läßt sich auf den soeben behandelten durch Vertauschung von j_a und j_e einerseits, m_a und m_e andererseits vollständig zurückführen.

§ 4. Beispiele. Vergleich mit der Erfahrung. Die einfachsten Fälle von anomalen Zeemanaufspaltungen, bei welchen zur eindeutigen Festlegung der Intensitäten die Korrespondenzregel heranzuziehen ist, sind die Dublett- und Triplettlinien vom pd-Typus. Die zu den unzerlegten Linien gehörigen Übergänge (sp) und (pd) der inneren Quantenzahlen sind in dem folgenden Sommerfeldschen Schema durch verbindende Striche gekennzeichnet:



[1]) Im Arithmetischen besteht der belanglose Unterschied, daß auch bei halbzahligem j alle Sprungzahlen des Schemas II ganzzahlig sind. Man beachte dagegen, daß in dem Ausdruck (8) für die Sprungzahlensumme sowohl das statistische Gewicht des unzerlegten Anfangs- wie des Endniveaus als Faktor enthalten ist.

Beim pd-Dublett haben wir ersichtlich drei Übergänge und entsprechend drei verschiedene Typen von Zeemanaufspaltungen, für welche wir die Sprungzahlen zunächst angeben. Die (relativen) Intensitäten, an welchen aber die einfachen arithmetischen Beziehungen nicht so unvermittelt zur Anschauung gelangen, entnimmt man aus dem Schema der Sprungzahlen, indem man die für die σ-Komponenten angegebenen Werte halbiert (bzw. die für die π-Komponenten angegebenen verdoppelt). Von einer durchgehenden Normierung der Sprungzahlen für die drei Linien des pd-Dubletts ist zugunsten einer besseren Übersicht über die charakteristischen Zahlenverhältnisse abgesehen worden.

Somit ergibt sich für die Linie $p_2 d_3$ [1]):

m	$5/2$	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$	$-5/2$
$3/2$	10	4	1			
$1/2$		6	6	3		
$-1/2$			3	6	6	
$-3/2$				1	4	10

Da hier ein Quantensprung $\Delta j = +1$ vorliegt, so tritt zweimal gegeneinanderlaufend die charakteristische Zahlenreihe (10) auf, welche mit 10 abbricht; daher muß auch die vertikale Summe der Sprungzahlen gleich 10 sein, woraus sich nunmehr die Sprungzahlen für die π-Komponenten ohne weiteres ergeben.

Für die Linie $p_2 d_2$ erhält man:

m	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$
$3/2$	9	6		
$1/2$	6	1	8	
$-1/2$		8	1	6
$-3/2$			6	9

In der Diagonale stehen die vierfachen Quadrate der magnetischen Quantenzahlen $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$. Hieraus ergibt sich für die Gesamtsumme der Sprungzahlen 60 und für die Summe in horizontaler und vertikaler Richtung 15. Damit ist alles bestimmt.

Die Sprungzahlen für die Linie $p_1 d_2$ sind mit denjenigen der D_2-Linie ($s_1 p_2$) bis auf die Anordnung (Vertauschung von j_a und j_e) identisch

[1]) Bei Sommerfelds Normierung der j wären die Indizes eigentlich halbzahlig zu schreiben; sie sind aber aus drucktechnischen Gründen ganzzahlig, nämlich gleich $j + 1/2$ gesetzt.

und können ohne Benutzung der Korrespondenzregel abgeleitet werden. Sie seien hier der Vollständigkeit halber angegeben:

m	$^1/_2$	$^3/_2$
$^3/_2$	3	
$^1/_2$	2	1
$-^1/_2$	1	2
$-^3/_2$		3

Für das pd-Triplett mögen die entsprechenden Schemata ohne näher erläuternden Text folgen. Es sei nur hervorgehoben, daß wir nur bei den beiden ersten Termkombinationen von der Korrespondenzregel Gebrauch machen; die bei den folgenden Kombinationen auftretenden Sprungzahlen sind wieder die nämlichen wie beim einfachen sp-Triplett.

$p_2 d_3$.

m	3	2	1	0	−1	−2	−3
2	15	5	1				
1		10	8	3			
0			6	9	6		
−1				3	8	10	
−2					1	5	15

$p_2 d_2$.

m	2	1	0	−1	−2
2	4	2			
1	2	1	3		
0		3	0	3	
−1			3	1	2
−2				2	4

$p_2 d_1$ (analog $p_1 d_2$).

m	1	0	−1
2	6		
1	3	3	
0	1	4	1
−1		3	3
−2			6

$p_1 d_1$.

m	1	0	−1
1	1	1	
0	1	0	1
−1		1	1

Die Aufspaltung der Linie $p_0 d_1$ endlich ist das normale Lorentzsche Triplett.

Eine direkte experimentelle Bestätigung der angegebenen relativen Intensitätswerte steht gegenwärtig noch aus. Es dürfte dabei von be-

sonderem Interesse sein, inwieweit die geforderte Unabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse vom Seriencharakter (vgl. den Schluß von § 1) zutreffend ist. Daß unsere Regeln jedenfalls für π- und σ-Komponenten einzeln genommen den Intensitätsverlauf größenordnungsmäßig ausnahmslos richtig wiedergeben, geht aus den Intensitätsschätzungen von E. Back[1]) hervor. Sie entsprechen daher auch gewissen von A. Landé[2]) aufgestellten Intensitätsregeln und den von Back (l. c.) beschriebenen „Grundtypen". Die diese Grundtypen beherrschenden Gesetzmäßigkeiten werden nach unseren Formeln (6a) und (12a) dahin

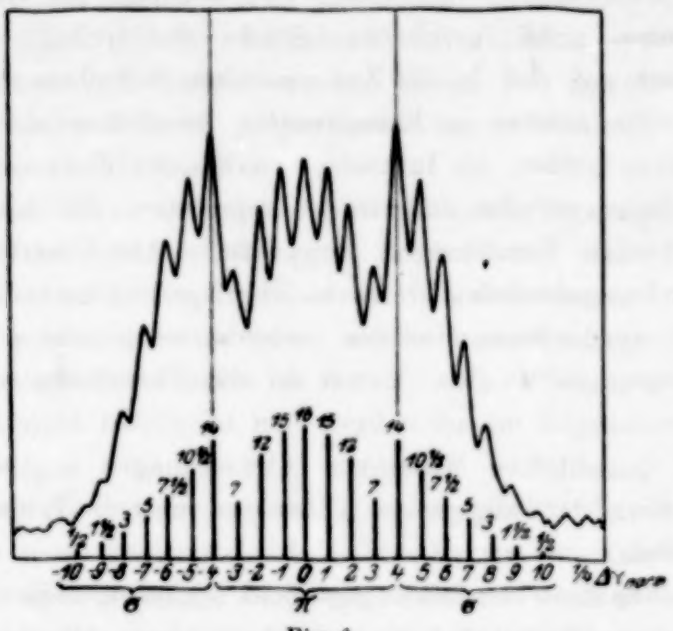


Fig. 1.

präzisiert, daß sich der Intensitätsverlauf für π- oder σ-Komponenten allgemein als eine gewisse quadratische Funktion der Laufzahl der Komponente darstellt.

In besonders schöner Weise gelangen diese Gesetzmäßigkeiten in einer von P. Zeeman[3]) hergestellten Photometerkurve für das Zerlegungsbild der stärksten Linie $\lambda = 4254$ Å des Grundtripletts von Cr im Septettsystem ($s_3 p_4$) zur Anschauung, deren Reproduktion wir hier wiedergeben. Zugleich haben wir die theoretisch zu erwartenden Werte

[1]) ZS. f. Phys. **15**, 206, 1923. Vgl. besonders S. 212 und die Tabellen 2 und 3.

[2]) Ebenda **5**, 240, 1921.

[3]) Für die 4. Auflage von A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien; s. S. 627.

als vertikale Strecken der entsprechenden Länge für jede Komponente mit eingetragen und am oberen Ende einer jeden Strecke den dazugehörigen Zahlenwert angegeben. Die am Fuße der Figur stehenden Zahlen geben den Abstand der betreffenden Komponente von der Mitte des Aufspaltungsbildes bzw. von der Lage der unzerlegten Linie in Einheiten von $^1/_4\, \Delta\nu_{\text{norm}}$ an. Natürlich läßt die experimentelle Kurve keine quantitative Bestimmung der Intensitäten der 21 einzelnen Komponenten zu, da jede derselben von ihren Nachbarkomponenten zum Teil überlagert wird und da das Schwärzungsgesetz unbekannt ist. Außerdem sind bei der experimentellen Anordnung (Verwendung des Gitters) π- und σ-Komponenten nicht in gleicher Stärke zur Geltung gelangt. Es fällt besonders auf, daß in der Zeemanschen Aufnahme die Intensitätsmaxima für die äußeren π-Komponenten verglichen mit den inneren π-Komponenten größer, die Intensitätsmaxima für die inneren σ-Komponenten, verglichen mit den äußeren σ-Komponenten aber kleiner sind, als den theoretischen Erwartungen entspricht. Als Ursache dieser Abweichung darf vornehmlich die teilweise Überlagerung der in ihrer Intensität beträchtlich verschiedenen einander benachbarten π- und σ-Komponenten in Betracht gezogen werden. Sonst ist die Übereinstimmung eine sehr befriedigende.

Sollten quantitative Messungen Abweichungen ergeben, so dürfte doch vermutlich der allgemeine Charakter unseres Intensitätsschemas gewahrt bleiben. —

Ich möchte diese Ausführungen nicht schließen, ohne meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Sommerfeld, dessen Vorlesungen (Spektroskopische Probleme, Sommersemester 1924) mir die Anregung zu dieser Arbeit waren, für mannigfache Förderung meinen herzlichsten Dank ausgesprochen zu haben.

München, Institut für theoretische Physik, November 1924.

Intensität von Multiplettlinien.

Von **L. S. Ornstein** und **H. C. Burger** in Utrecht.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.

(Eingegangen am 1. Januar 1925.)

Es wird gezeigt, daß Folgerungen der Sommerfeld-Heisenbergschen Theorie der Multipletts mit den Messungen in Übereinstimmung sind. Es werden verallgemeinerte Formeln angegeben, die gestatten, die Intensität vorherzusagen, wo die Burger-Dorgeloschen Summenregeln unzureichend sind.

1. Bekanntlich gilt für die Intensität der Linien eines Multipletts: Die Summen der Intensitäten der Linien mit gemeinsamem End- (bzw. Anfangs-)niveau sind proportional den statistischen Gewichten dieser gemeinsamen Niveaus[1]).

Diese Regel ist in zahlreichen Fällen bestätigt, genügt aber nur in einfacheren Fällen zur vollständigen Beschreibung aller Linien eines Multipletts. In der zitierten Arbeit ist für die zusammengesetzten Tripletts eine weitere Regel gegeben worden, welche zusammen mit der Summenregel gestattet, die Intensitäten zu berechnen[2]). Wir meinen aber, daß dieser Ansatz nicht richtig ist und werden ihn im folgenden durch einen anderen ersetzen.

Indem wir die Summenregel als Ausgangspunkt nehmen, werden wir die Resultate einer Sommerfeld-Heisenbergschen Arbeit[3]) als heuristisches Prinzip benutzen. In dieser Arbeit werden aus einem Modell korrespondenzgemäß die Intensitäten der Multiplettkomponenten hergeleitet. Vorläufig betrachten wir nur den Fall, daß die azimutale Quantenzahl k um eine Einheit abnimmt. Für drei Linien, bei denen sich die innere Quantenzahl j bzw. um $-1, 0, +1$ ändert, finden Sommerfeld und Heisenberg das Intensitätsverhältnis:

$$J_{-1} : J_0 : J_{+1} = \cos^4 \Theta/2 : 2 \sin^2 \Theta/2 \cos^2 \Theta/2 : \sin^4 \Theta/2, \qquad (1)$$

wo Θ den Winkel zwischen dem totalen Impulsmoment des Atoms und der Normalen zur Bahnebene des Leuchtelektrons angibt.

Bekanntlich stimmt diese Formel qualitativ mit den Erfahrungen überein und hat bei der Einordnung der Multipletts gute Dienste geleistet.

---

[1]) H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1924.

[2]) Es wurde namentlich bei gewisser Normierung die schwächste Komponente 1 gesetzt.

[3]) A. Sommerfeld und W. Heisenberg, Die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten, ZS. f. Phys. **11**, 131, 1922.

Es ist sehr bemerkenswert, daß aus (1) folgt:

$$J_{-1} + J_0 + J_{+1} = 1. \tag{2}$$

Zwar ist im allgemeinen der Winkel Θ in den drei Gliedern der Proportionalität (1) nicht derselbe, aber wenn alle Quantenzahlen groß sind, kann man die Unterschiede dieser verschiedenen Θ-Werte vernachlässigen. Die Formel (2) ist dann identisch mit der Summenregel, denn es sind die von Sommerfeld und Heisenberg gefundenen Größen J keine Intensitäten, sondern Übergangswahrscheinlichkeiten, deren Summen im Multiplett den gleichen Wert haben müssen[1]).

2. Man kann in der Formel (1) Θ in den Quantenzahlen ausdrücken. Wir werden uns jetzt dabei der Sommerfeldschen Bezeichnungsweise bedienen[2]). In dieser Auffassung ist die innere Quantenzahl j zu betrachten als die vektorielle Resultante der inneren Quantenzahl j_s des s-Zustandes und der „Anregung" $j_a = k - 1$. Es ist dann Θ der Winkel zwischen j und j_a und es gilt:

$$\cos\Theta = \frac{j^2 + j_a^2 - j_s^2}{2 j j_a}. \tag{3}$$

Daraus ergibt sich für (1):

$$J_{-1} : J_0 : J_{+1} = \frac{\{(j_a + j)^2 - j_s^2\}^2}{16 j^2 j_a^2} : \\ : \frac{\{(j_a + j)^2 - j_s^2\}\{j_s^2 - (j_a - j)^2\}}{8 j^2 j_a^2} : \frac{\{j_s^2 - (j_a - j)^2\}}{16 j^2 j_a^2}. \tag{4}$$

Anfangs- und Endniveau haben im allgemeinen verschiedenes j und j_a. Daher ist (4) nicht eindeutig und gibt eine um so bessere Annäherung, je größer $j_a + 1 = k$ ist. Für großes k und endliches j_s, wo jedenfalls auch j groß ist, aber $j_a - j$ endlich bleibt, nimmt (4) die Form:

$$J_{-1} : J_0 : J_{+1} = 1 : \frac{j_s^2 - (j_a - j)^2}{2 k^2} : \frac{\{j_s^2 - (j_a - j)^2\}^2}{16 k^4} \tag{5}$$

an. Bei den zusammengesetzten Dubletts, wo die Summenregel die Intensitäten vollständig zu bestimmen gestattet, findet man für großes k:

$$J_{-1} : J_0 = 1 : \frac{1}{2 k^2},$$

also eine Bestätigung von (5).

Für höhere Multipletts ($r > 2$) gibt die Summenregel für großes k:

$$J_{-1} : J_0 : J_{+1} = 1 : \frac{a - x}{k^2} : \frac{x}{k^2},$$

[1]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **24**, 410, 1924.

[2]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, S. 612 ff.

wo a eine von k unabhängige bekannte Zahl ist; x ist eine unbekannte Funktion von k. Dies ist in Übereinstimmung mit (5), wenn x die Form $\frac{b}{k^2}$ hat. Es wird dann für großes k:

$$J_{-1} : J_0 : J_{+1} = 1 : \frac{a}{k^2} : \frac{b}{k^4} . \tag{5a}$$

Diese Aussage gibt eine schärfere Formulierung der Sommerfeld-Heisenbergschen qualitativen Intensitätsregel.

Es ist zu empfehlen, die an sich willkürliche Summe der Intensitäten der Linien eines Multipletts gleich dem Produkt der Summen der statistischen Gewichte aller End- (bzw. Anfangs-)niveaus zu wählen. Dann werden die Summen der Intensitäten der Linien mit gemeinsamen End- (bzw. Anfangs-)niveaus ganze Zahlen, die man aus den inneren Quantenzahlen berechnen kann[1]). Die in dieser Weise normierten Intensitäten sind aber nach (5a) nicht ganzzahlig, wie bis jetzt behauptet wurde, denn nach der Summenregel sind die normierten Intensitäten gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned} J_{-1} &= 4\,r\,k^2 \\ J_0 &= \alpha \\ J_{+1} &= \frac{\beta}{k^2} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

wo α und β für großes k von dieser Quantenzahl unabhängig sind.

Als Beispiel für das Gesagte geben wir folgende Tabelle für ein Multiplett des Quintettsystems ($r = 5$), wo die azimutale Quantenzahl von $k+1$ auf k springt (Tab. 1).

Die Zahlen $2k-3$ bis $2k+5$ geben die statistischen Gewichte der Anfangsniveaus, $2k-5$ bis $2k+3$ die der Endniveaus. Die Zahlen $20k^2-40k+15$ usw. sind die Produkte des betreffenden statistischen Gewichts des Anfangs- und die Summe der Gewichte der Endniveaus und umgekehrt. Sie geben also die Summen der Intensitäten in den wagerechten und senkrechten Reihen der Tabelle. Da die Summenregel nicht die genügende Zahl von Gleichungen gibt, um alle Intensitäten zu berechnen, sind die schwächsten Intensitäten ($\Delta j = +1$) gleich x, y und z gesetzt. Es sind nach dem Vorangehenden diese drei Größen für großes k umgekehrt proportional k^2. Man ersieht daraus, daß die Tabelle 1 mit (6) übereinstimmt, denn die Intensitäten J_0 der Tabelle werden Konstante, während die Intensitäten J_{-1} von der Größenordnung $20k^2$, d. h. $4\,r\,k^2$ sind.

[1]) A. Sommerfeld, Atombau, 8. Kap., § 15.

Tabelle 1.

$2k+5$	$20k^2+40k-25$					$20k^2+40k-25$
$2k+3$	$20k^2+20k-15$				$20k^2+20k-55+z$	$40-z$
$2k+1$	$20k^2-5$			$20k^2-65+y$	$60-y-z$	z
$2k-1$	$20k^2-20k+5$		$20k^2-20k-55+x$	$60-x-y$	y	
$2k-3$	$20k^2-40k+15$	$20k^2-40k-25$	$40-x$	x		
		$20k^2-40k-25$	$20k^2-20k-15$	$20k^2-5$	$20k^2+20k+5$	$20k^2+40k+15$
		$2k-5$	$2k-3$	$2k-1$	$2k+1$	$2k+3$

Tabelle 2.

	d' = 3	d' = 2	d' = 1
d = 3	(100) 100	(13,6) 13	
d = 2	(15) 13	(56) 55	(13) 13
d = 1		(13) 13	(37) 36

Tabelle 3.

	p' = 2	p' = 1	p' = 0
p = 2	33	12	
p = 1	12	6	9
p = 0		9	

Bei jeder Anwendung des Korrespondenzprinzips begegnet man der Schwierigkeit, daß Anfangs- und Endzustand durch verschiedene Quantenzahlen charakterisiert sind. Man weiß daher nicht, in welcher Kombination die beiden Werte der Quantenzahl auftreten müssen. Es ist deshalb angebracht, den Fall $\Delta j = 0$ zuerst zu betrachten, d. h. die Zahl α aus (6) für ein allgemeines Multiplett zu berechnen. Wir werden uns dabei auf permanente Niveaus beschränken[1]). Man kann dann eine Tabelle analog der Tabelle 1 bilden und findet aus der Summenregel nach einiger Rechnung für $k = \infty$:

$$J_0 = 2r\{j_e(j_e+1) - (j_a - j)(j_a - j + 1)\}, \tag{7}$$

wobei zu bedenken ist, daß

$$r = 2j_e + 1$$

ist. Man kann für (7) auch schreiben:

$$J_0 = 2r\{j_e(j_e+1) - (j-k)(j-k+1)\}. \tag{7a}$$

Bei diesen Betrachtungen beziehen sich j_a und k, wie in Tabelle 1, auf das untere Niveau.

Wir werden jetzt das korrespondenzgemäße Analogon zur Formel (7) suchen und wenden dazu (5) an. Da (5) nur das Verhältnis der Intensitäten J_{-1}, J_0 und J_{+1} gibt, müssen wir diese noch normieren. Das geschieht, indem man die Glieder der Proportion (5) mit $4rk^2$ multipliziert, um in Übereinstimmung mit (6) zu sein. In dieser Weise erhält man für J_0:

$$J_0 = 2r\{j_e^2 - (j_a - j)^2\}. \tag{8}$$

Die aus der Erfahrung hergeleitete Summenregel und das Korrespondenzprinzip samt Atommodell sind also auch für großes k strittig. Es geht die korrespondenzgemäße Formel (8) in die erfahrungsgemäße Formel (7) über, wenn man j_e^2 durch $j_e(j_e+1)$ und $(j_a - j)^2$ durch $(j_a - j)(j_a - j + 1)$ ersetzt. Diese Nichtübereinstimmung von Korrespondenzbetrachtung und Erfahrung ist vollkommen analog dem Unterschied zwischen der Landéschen g-Formel, welche Theorie und Erfahrung liefern[2]).

Wir wollen jetzt versuchen, mittels des Korrespondenzprinzips die Werte der Intensitäten J_{+1} zu bestimmen. Der normierte Wert dieser Intensität ist nach (5) und (6):

$$J_{+1} = \frac{r}{4k^2}\{j_e^2 - (j_a - j)^2\}^2. \tag{9}$$

---

[1]) A. Sommerfeld, Atombau, S. 586.

[2]) Derselbe, ebenda, S. 629.

Nach der Entstehungsweise von (5) aus (4) ist es klar, daß man in (9) statt k^2 ebensogut j_a^2 oder j^2 setzen kann.

Die Aufgabe ist also, eine Formel aufzufinden, die mit den Erfahrungen für alle Werte der Quantenzahlen in Übereinstimmung ist und die für $k = \infty$ eine Form annimmt, welche aus (9) in analoger Weise hervorgeht wie (7) aus (8). Eine Formel, welche der gestellten Bedingung genügt und mit alten und vorläufigen neuen Messungen übereinstimmt, ist:

$$J_{+1} = \frac{r\{j_a(j_a+1) - (k-j)(k-j+1)\}^2}{4j(j+1)}, \qquad (10)$$

wobei j die größte der beiden um 1 verschiedenen inneren Quantenzahlen bedeutet.

Bei dem Triplettsystem gibt es nur eine Linie $\Delta j = +1$. Aus den Dorgeloschen Messungen[1]) folgt für die pd-Serie:

$$J_{+1} = 0{,}6 \quad \text{und nach (10):} \quad J_{+1} = 0{,}5,$$

für die df-Serie

$$J_{+1} = 0{,}2 \quad \text{und nach (10):} \quad J_{+1} = 0{,}25.$$

Die betreffenden Linien sind sehr schwach. Wir haben die Intensitäten deshalb mit Hilfe der Summenregel aus den anderen gemessenen Intensitäten hergeleitet, was ungenaue Resultate gibt.

Eine weitere Bestätigung geben, noch nicht publizierte, vorläufige Messungen im hiesigen Institut. Für Eisen ($r = 5$) sind für ein df-Multiplett die drei schwachen Linien ($\Delta j = +1$) gemessen worden. Die normierten Intensitäten sind noch nicht bekannt, da die Messung des ganzen Multipletts noch nicht fertig ist. Gefunden wurde:

$$x : y : z = 1{,}5 : 1{,}7 : 1{,}0,$$

während (10) gibt:

$$x = \frac{5 \cdot 4^2}{4 \cdot 2 \cdot 3}; \qquad y = \frac{5 \cdot 6^2}{4 \cdot 3 \cdot 4}; \qquad z = \frac{5 \cdot 6^2}{4 \cdot 4 \cdot 5},$$

was also mit den Messungen in vorzüglicher Übereinstimmung ist.

3. Bekanntlich gibt es „gestrichene" Terme, welche nach der Auswahlregel $\Delta k = 0$ kombinieren. Auch bei Multipletts dieser Art genügt die Summenregel nicht zur Berechnung der Intensitäten. Wir wollen deshalb wieder die Sommerfeld-Heisenbergsche Theorie zur Herleitung einer Intensitätsformel anwenden. Die genannte Theorie gibt:

$$J_{-1} : J_0 : J_{+1} = \tfrac{1}{2}\sin^2\Theta : \cos^2\Theta : \tfrac{1}{2}\sin^2\Theta. \qquad (11)$$

[1]) Dorgelo, ZS. f. Phys. **22**, 170, 1924.

Aus dieser Gleichung folgt, daß die Intensitäten J_{-1} und J_{+1} gleich sind. Nach einiger Rechnung findet man für deren normierten Wert:

$$J_{\pm 1} = 2r\{j_s^2 - (j_a - j)^2\}. \qquad (12)$$

Auch diese Formel kann wieder die Messungsergebnisse nicht beschreiben. Es liegt nahe, sie folgenderweise abzuändern:

$$J_{\pm 1} = 2r\{j_s(j_s + 1) - (j_a - j)(j_a - j + 1)\}. \qquad (13)$$

Es ist hier wieder nicht eindeutig, welches j man zu wählen hat. Der kleinere der beiden j-Werte gibt in einigen Fällen eine Intensität Null für Linien, die tatsächlich existieren. Wir wählen daher das größere j. Jetzt kann man aus (13) und der Summenregel die Intensitäten aller Linien des Multipletts berechnen.

Für ein zusammengesetztes Triplett dd' sind die von Dorgelo[1]) im hiesigen Institut gemessenen Intensitäten in guter Übereinstimmung mit den berechneten. In Tabelle 2 sind die eingeklammerten Zahlen durch das Experiment gegeben.

Im Falle pp' fällt eine Linie aus, da ein Übergang $0 \longrightarrow 0$ der inneren Quantenzahl verboten ist. Dann sind zwei der Linien $J_{\pm 1}$ durch die Summenregel bestimmt und bekommen einen von (13) abweichenden Wert. In diesem Falle meinen wir, daß die Summenregel die stärkere ist; die Formel (13) gibt dann nur die Intensität der Linien, welche durch die Summenregel unbestimmt gelassen werden. In Tabelle 3 sind die Intensitäten 9 aus der Summenregel berechnet, während die Intensitäten 12 aus (13) folgen.

Nach einer mündlichen Mitteilung von Herrn Dorgelo stimmen diese Zahlen vorzüglich mit seinen Messungen im Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabr. überein.

Utrecht, den 30. Dezember 1924.

---

[1]) Publiziert: A. Sommerfeld, Atombau, S. 583.

Über die Dielektrizitätskonstante des Wassers in starken Elektrolyten.

Von **H. Zahn** in Kiel.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1925.)

Nach einer kurzen Übersicht über die bisherigen Versuche, die DEK von Elektrolyten zu messen, wird ein Verfahren angegeben, das den Unterschied der DEK zweier verschiedener, gleichleitender Elektrolytlösungen zu erkennen und für die DEK einer gesättigten Chlorlithiumlösung eine obere Grenze anzugeben erlaubt.

Bei der Betrachtung der mannigfachen Vorgänge in Elektrolyten, wie dem des osmotischen Druckes und der damit verwandten Erscheinungen sowie der elektrolytischen Leitfähigkeit, spielt die DEK des Lösungsmittels eine wesentliche Rolle. Bei den bisher vorgenommenen Berechnungen wurde dafür stets der für das reine Lösungsmittel geltende Wert eingesetzt: wenn dies auch für verdünnte Lösungen in erster Annäherung zulässig sein mag, so dürfte es für etwas höhere Konzentration nicht mehr erlaubt sein. Jedenfalls dann nicht, wenn das Lösungsmittel wie das Wasser Dipole besitzt, denn es ist anzunehmen, daß durch die von den Ionen in ihrer Umgebung hervorgebrachten außerordentlich hohen Felder die Eigenschaften des Dielektrikums wesentlich beeinflußt werden [1]). So könnte in sehr konzentrierten Lösungen, in denen die Zahl der Wassermoleküle mit der der Ionen vergleichbar wird, durch eine gewissermaßen bevorzugte Orientierung der Moleküle, die DEK des Wassers sich einem Grenzwert $= 3$, d. h. dem des Eises nähern [2]).

Der direkten Beobachtung wird sich diese zu erwartende Herabsetzung der DEK des Wassers stets entziehen; meßbar kann nur die DEK der Lösung sein. Bei sehr hohen Konzentrationen muß grundsätzlich auch die DEK der gelösten Substanz die der Lösung beeinflussen, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach gleichfalls im Sinne einer Verminderung gegenüber der des reinen Lösungsmittels. Berechnet man jedoch nach der Mischungsregel die DEK der Lösung aus den DEK des Lösungsmittels und der gelösten Substanz, so findet man, daß diese

---

[1]) P. Debye und E. Hückel, Phys. ZS. **24**, 205, 1923.

[2]) C. Gerthsen, Über die elektrostatische Deutung der Eigenschaften von Lösungen. Dissertation Kiel 1922, S. 95. Vgl. auch O. Blüh, ZS. f. Phys. **25**, 221, 1924. Die hier ausgesprochene Annahme, daß den durch die Ionen gebundenen Wassermolekülen eine DEK $= 1$ beizulegen sei, welche die des Eises noch unterschreitet, erscheint doch etwas weitgehend.

Wirkung verhältnismäßig gering ausfällt und sich nur in extremen Fällen bei sehr stark löslichen Substanzen bemerkbar machen kann. Dagegen ist anzunehmen, daß die durch die Ionenfelder bedingte Abnahme der DEK des Lösungsmittels sich schon bei geringeren Konzentrationen geltend machen müßte, so daß hier die DEK der Lösung und die des Wassers in der Lösung praktisch identisch wären.

Messungen der DEK des Wassers in Elektrolytlösungen oder, wie der Kürze halber in der Folge gesagt sei, der DEK von wässerigen Lösungen liegen bisher nur in beschränkter Zahl vor, und zwar nur für schwache Konzentrationen. Von älteren Messungen sei hier nur auf die von Drude[1]) hingewiesen, der NaCl- und $CuSO_4$-Lösungen mittels Drahtwellen untersucht hat, erstere bis zu einem Gehalt von 2, letztere bis zu 15 Teilen Salz auf 100 Teile Lösung (Leitvermögen = 0,0261 bzw. 0,0400 bei 13,2°), doch sind die Messungen bei Leitfähigkeit über 0,01 schon sehr unsicher. Drude fand eine deutliche Zunahme des elektrischen Brechungsexponenten mit wachsendem Salzgehalt, jedoch war diese nicht so stark, wie sie sich nur aus dem Leitvermögen bei unverändert angenommener DEK berechnete. „Man würde daher auf eine geringe Abnahme der DEK mit wachsendem Salzgehalt zu schließen haben“ [2]). Wegen der Größe der Beobachtungsfehler will jedoch Drude diesen Schluß nicht mit Sicherheit ziehen, sondern geht nur so weit in seiner Aussage, daß bestimmt eine Vergrößerung der DEK des Wassers durch Auflösen von Elektrolyten nicht stattfindet.

Daß die DEK tatsächlich abnimmt, geht auch aus neueren Untersuchungen[3]) hervor, die sich jedoch auf noch geringere Konzentrationen beschränken. Die hauptsächliche Schwierigkeit bei der Messung an höheren Konzentrationen, die Störung durch die Leitfähigkeit, konnte offenbar bisher nicht beseitigt werden. Neuerdings hat Herr Fürth[4]) eine Methode angegeben, die prinzipiell die DEK bei „beliebig großer Leitfähigkeit und bei beliebiger Frequenz“ bestimmen lassen soll; indessen sind Messungen an hohen Konzentrationen bisher noch nicht veröffentlicht worden. Vor einiger Zeit habe ich ein Verfahren[5]) mitgeteilt, das die Schwierigkeit dadurch zu umgehen sucht, daß nicht direkt die DEK einer Lösung gemessen werden soll, sondern die Differenz der DEK zweier

[1]) P. Drude, Wied. Ann. **59**, 50, 1896.

[2]) l. c. 57.

[3]) Z. B. Sommer, Dissertation Berlin, 1922, zitiert in der Abhandlung von Blüh, S. 226.

[4]) R. Fürth, ZS. f. Phys. **22**, 98, 1924.

[5]) H. Zahn, Verh. d D. Phys. Gesellsch. (3) **5**, 38, 1924.

verschiedener Lösungen gleichen Leitvermögens; es sei hier kurz das Prinzip erwähnt. Die Kapazität eines durch eine Elektronenröhre betriebenen Schwingungskreises werde gebildet durch einen Luftkondensator in Reihe mit einem Elektrolytgefäß. Frequenzänderungen, die durch Einfüllen verschiedener Lösungen, und zwar durch Widerstands- und Kapazitätsänderung hervorgebracht werden, lassen sich mittels des Überlagerungsverfahrens in bekannter Weise messen. Die Empfindlichkeit der Methode reicht in der Tat aus, Kapazitätsänderungen von wenigen Prozenten nachzuweisen, aber nur dann, wenn man den Elektrolytwiderstand durch einen metallischen gleicher Größe ersetzt, dem ein entsprechender Kondensator von einigen Zentimetern Kapazität parallel geschaltet ist. Bei Anwendung von Kondensatoren mit Elektrolytfüllung ließ sich jedoch diese Genauigkeit auch nicht annähernd erreichen, da an den in Flüssigkeit befindlichen Kondensatorplatten, wahrscheinlich durch Anhängen von kleinsten Luftbläschen Veränderungen auftraten, die konstante Einstellungen ausschlossen. Daß es sich dabei nicht um Polarisationserscheinungen handelte, die bei den verwendeten Frequenzen von 10^6 und darüber ohnehin sehr unwahrscheinlich waren, ergab sich daraus, daß sich diese Störungen auch ohne Stromdurchgang ausbildeten. Immerhin konnte durch Häufung von Versuchen erkannt werden, daß z. B. eine gesättigte LiCl-Lösung, die gleiches Leitvermögen wie eine etwa 5- bis 6proz. NaCl-Lösung, dabei aber eine erheblich niedrigere DEK als letztere besitzt.

Viel einfacherer und sicherer läßt sich das genannte Ergebnis durch ein auf ganz anderem Prinzip beruhendes Verfahren nachweisen, das nachstehend beschrieben werden soll. Verwendet wird hierzu die Beugung elektrischer Wellen an einem Zylinder aus dielektrischem Material, welche Erscheinung bekanntlich von Herrn Schaefer[1]) und seinen Mitarbeitern in mehreren Arbeiten ausführlich studiert worden ist. Von den zahlreichen Ergebnissen dieser Untersuchungen seien hier nur diejenigen kurz wiedergegeben, die für den vorliegenden Zweck in erster Linie in Betracht kommen.

Fällt eine ebene Wellenfront auf einen, strenggenommen unendlich langen Zylinder aus dielektrischem Material, dessen Achse dem elektri-

---

[1]) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. **23**, 163, 1907; Cl. Schaefer und F. Grossmann, Ann. d. Phys. **31**, 455, 1910; Cl. Schaefer und J. Merzkirch, ZS. f. Phys. **18**, 166, 1923. Auch die in der Abhandlung von Cl. Schaefer und K. Wilmsen, ZS. f. Phys. **24**, 345, 1924, beschriebenen Erscheinungen dürften sich für unseren Zweck verwenden lassen.

schen Vektor parallel gerichtet ist, so lassen sich vor dem Zylinder und seitlich von ihm Interferenzerscheinungen beobachten; in der zur Wellenfront senkrechten durch den Zylinder gelegten Ebene treten jedoch hinter demselben keine Interferenzen auf. Wohl aber kann der Zylinder auf das Feld hinter ihm verstärkend oder abschwächend wirken; welche dieser Erscheinungen eintritt, hängt bei gegebenem Zylinderradius ϱ von der DEK ε sowie von der Wellenlänge λ ab.

Bei den experimentellen Prüfungen, die Schaefer vornehmen ließ, wurde stets nur mit destilliertem Wasser als Dielektrikum gearbeitet, wobei vornehmlich die interessanten, theoretisch vorausberechneten Effekte studiert wurden, die man durch Veränderung des Zylinderradius ϱ hervorrufen kann. Da zumal bei Verwendung ungedämpfter Schwingungen eine recht befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erhalten wird, könnte man mit dieser Anordnung auch Dielektrizitätskonstanten flüssiger Isolatoren messen[1]), doch sind für diesen Zweck andere Methoden viel bequemer und auch wesentlich genauer. Das Verfahren eignet sich aber, wie gezeigt werden soll, sehr wohl dazu, bei Flüssigkeiten von erheblichem Leitvermögen, für die man bis jetzt überhaupt noch keine Untersuchungsmethode hat, wenigstens qualitativ den Einfluß der DEK erkennen zu lassen, mit anderen Worten, zu zeigen, welche von zwei Lösungen gleichen Leitvermögens die größere DEK besitzt. Ob es möglich sein wird, mit Hilfe dieser Methode die DEK gutleitender Flüssigkeiten auch absolut zu messen, soll noch dahingestellt bleiben.

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden mit gedämpften Wellen ausgeführt, da es mit den mir zur Verfügung stehenden Röhren und sonstigen Hilfsmitteln nicht möglich war, genügend kurze Wellen herzustellen. Nach Beschaffung dieser Gegenstände gedenke ich die Versuche in erweitertem Umfang wieder aufzunehmen.

Zur Erzeugung der Wellen dienten kleine lineare Oszillatoren mit einer kurzen Funkenstrecke zwischen möglichst planparallelen Kupferelektroden in einer Leuchtgasatmosphäre; die gelieferten Schwingungen waren bei richtiger Bemessung der Funkenspannung — transformierte Spannung einer 500periodischen Wechselstrommaschine — außerordentlich gleichmäßig. Die Konstanz war mindestens ebenso gut wie bei der von Schaefer anfänglich angewendeten Laugwitzschen[2]) Funkenstrecke, die Intensität bei gleicher Dimensionierung des Oszillators, wie

[1]) M. Laugwitz, Ann. d. Phys. (4) **23**, 162, 1907.
[2]) Schaefer und Grossmann, l. c. S. 490.

ich mich überzeugte, erheblich größer. Der Oszillator befand sich in der Brennlinie eines parabolischen Hohlspiegels; auch sonst entsprach die Anordnung im wesentlichen der in der Arbeit von Schaefer und Grossmann[1]) angegebenen. Der gleichfalls lineare Empfänger trug in der Mitte einen Siliciumdetektor, der mit einem Drehspulgalvanometer verbunden war.

Den zu untersuchenden Zylinder kann man in der Verbindungsebene von Sender und Empfänger vor oder hinter den Empfänger legen; mit beiden Anordnungen habe ich Messungen ausgeführt, allerdings meistens so gearbeitet, daß der Zylinder in 5 bis 7 cm Abstand vor dem Empfänger lag. Die Anbringung des Zylinders seitlich des Empfängers wurde nicht benutzt, da sie sich bei den bisher angewendeten Dimensionierungen von ϱ und λ den beiden anderen Lagen gegenüber als unterlegen erwies.

Eine Vorausberechnung des günstigsten Zylinderradius für eine gegebene Wellenlänge mit Hilfe der Schaeferschen Formeln kam nicht in Betracht, einmal weil ε auch nicht annähernd bekannt war, dann wegen des bei den Elektrolytlösungen vorhandenen erheblichen Leitvermögens, das in der Theorie bisher nicht berücksichtigt ist. Es wurde daher versuchsweise vorgegangen, indem für eine gegebene Wellenlänge ein Glasrohr ausgesucht wurde, welches mit einer Acetonfüllung ($\varepsilon = 20{,}5$) eine erhebliche Verstärkung, mit Wasserfüllung ($\varepsilon = 81$) eine möglichst große Abschwächung des Ausschlags ohne Zylinder bewirkte. Auf diese Weise einen mehr als doppelt so großen Galvanometerausschlag mit der Aceton- gegenüber der Wasserfüllung zu erhalten, machte keine Schwierigkeiten, durch kleine Änderungen der Zylinderlage und der Wellenlänge konnte er auf das Drei-, bei manchen Radien sogar auf das Vierfache des Ausschlags bei Wasserfüllung gebracht werden. Bei Verwendung anderer Wellenlängen beobachtet man dann unter Umständen mit demselben Rohre das umgekehrte Verhalten, nämlich Verstärkung durch den Wasser- Abschwächung durch den Acetonzylinder, was sich auch aus den Schaeferschen Formeln erkennen läßt. Doch gelang es nicht, hierfür ebenso große Ausschlagsverhältnisse zu erhalten wie im ersten Falle.

Die erwartete Abnahme der DEK wird sich, wenn vorhanden, um so besser bemerkbar machen, je geringer das Leitvermögen bei möglichst hoher Konzentration ist. Von den nicht allzu zahlreichen Salzlösungen, die dieser Forderung entsprechen, dürfte eine gesättigte LiCl-Lösung die

[1]) Schaefer und Grossmann, l. c. S. 490.

geeignetste sein. Denn es sind darin bei 18° fast 44 Proz. wasserfreies Salz enthalten, so daß 0,78 g LiCl auf 1 g Wasser oder drei Wassermoleküle auf ein Salzmolekül kommen. Dabei ist das Leitvermögen bei dieser Konzentration verhältnismäßig klein, wie dies die folgende, dem Buche von Kohlrausch und Holborn entnommene kleine Tabelle zeigt:

Tabelle 1.

Prozentgehalt	K_{18}	Prozentgehalt	K_{18}
2,5	0,0410	20	0,1676
5	0,0733	30	0,1399
10	0,1218	40	0,0844

Das Leitvermögen der vollkommen gesättigten ist noch kleiner als das der 40proz. Lösung; ich fand es in dem benutzten Temperaturintervall von 13 bis 16° zwischen 0,06 und 0,065 liegend. Stellt man eine NaCl- oder KCl-Lösung gleichen Leitvermögens her, so sind dazu erforderlich etwa 5 Proz. NaCl bzw. noch etwas weniger KCl; hier kommen also etwa 62 bzw. 82 Wassermoleküle auf 1 Salzmolekül. Wenn also eine Änderung der DEK durch den aufgelösten Elektrolyten bewirkt wird, so ist anzunehmen, daß sie sich in der Schaeferschen Anordnung durch eine verschiedene Schirmwirkung einer gesättigten LiCl-Lösung gegenüber einer gleichleitenden NaCl- oder KCl-Lösung bemerkbar machen wird.

Diese Erwartung wird durch den Versuch vollkommen bestätigt! Trifft man die Anordnung so, daß eine Acetonfüllung des Rohres den Galvanometerausschlag verstärkt, eine Wasserfüllung ihn herabsetzt, dann verkleinert ihn zwar eine Füllung mit gesättigter LiCl-Lösung auch, aber erheblich weniger als eine Wasser- und auch deutlich weniger als eine Füllung mit gleichleitender NaCl-, KCl- oder HCl-Lösung. Der Sinn des Effekts ist also der, daß die DEK der LiCl-Lösung kleiner ist als die der Vergleichslösung. Der Unterschied in der Schirmwirkung ist nicht bedeutend [1]), aber sicher außerhalb der Beobachtungsfehler liegend; er tritt um so besser hervor, je verschiedener die Ausschläge für Wasser- und Acetonfüllung gewählt waren, und kann also durch die Wahl von Rohrradius und Wellenlänge beeinflußt werden: je nach der verwendeten Kombination von ϱ und λ wurden Unterschiede

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde die gleiche Erscheinung noch bei verschiedenen anderen Lösungen festgestellt. Auffallend stark ist sie bei konzentrierter $ZnCl_2$-Lösung zu beobachten, was auf deren geringes Leitvermögen ($k = 0{,}018$) zurückzuführen ist.

in der Schirmwirkung von 4 bis 16 Proz. erhalten. Wird umgekehrt die Anordnung so gewählt, daß Wasser einen größeren Ausschlag als Aceton liefert, so übt jetzt die gesättigte LiCl-Lösung die größere Schirmwirkung aus, liegt also stets in ihrem Verhalten dem des Acetons (mit der kleineren DEK gegenüber Wasser) näher als die gleichleitende Vergleichslösung!

Da ferner sowohl die LiCl- wie die Vergleichsleitung in ihrem Verhalten zwischen dem des Wassers und dem des Acetons liegen, so drängt dies zu dem Schlusse, daß die DEK beider kleiner als die des Wassers ist. Es ist natürlich diese Schlußfolgerung nicht so zwingend wie die vorige, da hier Flüssigkeiten sehr verschiedenen Leitvermögens verglichen werden. Indessen darf man doch wohl annehmen, daß die Leitfähigkeit, so lange sie klein ist, durch Energieabsorption eine Vergrößerung der Schirmwirkung hervorzubringen sucht; Eigenschwingungen[1]) des Zylinders, die ja eine Herabsetzung der Abschirmung veranlassen können, sind nur bei hohen Beträgen des Leitvermögens denkbar. Da nun, wie später gezeigt wird, eine Abnahme der Schirmwirkung durch Salzzusatz in unserem erstbetrachteten Falle schon bei ganz kleinen Werten von $\varkappa$ beginnt, so muß man sie wohl der Erniedrigung der DEK beimessen.

Von den zahlreichen Versuchen mit veränderten Bedingungen — die Rohrradien wurden zwischen 0,3 und 0,7 cm, die Wellenlängen zwischen 10 und 40 cm variiert —, seien hier nur zwei Versuchsreihen gekürzt mitgeteilt. Jeder Wert für die Schirm- oder Verstärkerwirkung wurde durch fünf Ausschlagsbeobachtungen gewonnen, drei bei in den Strahlengang eingeschaltetem Rohre, zwei dazwischenliegende ohne dieses. Das Verhältnis der Ausschläge mit und ohne Rohr, das dem Quadrat des Feldstärkenverhältnisses entspricht, werde mit p bezeichnet; p ist also ein Maß für die Schirm- bzw. Verstärkerwirkung. Der Quotient $p_{\text{Lös.}} : p_{\text{Wasser}}$ werde $= m$ gesetzt; die Werte von m sind in den nachstehenden Kurventafeln als Ordinaten aufgetragen. Bei Untersuchung isolierender Substanzen wäre m ein Maß für deren DEK, bei den Elektrolytlösungen wird m außerdem noch durch deren Leitvermögen beeinflußt. Die folgende Tabelle gibt eine Meßreihe wieder, in der eine gesättigte LiCl- mit einer Reihe von NaCl-Lösungen von etwas größerem und kleinerem Leitvermögen verglichen wird; außerdem sind die p- und

[1]) Natürlich nicht mit den von Schaefer untersuchten Eigenschwingungen der rein dielektrischen Zylinder zu verwechseln!

m-Werte für Wasser und Aceton eingetragen. Radius des Rohres innen gemessen 0,43 cm, Wellenlänge 18 cm, Temperatur der Flüssigkeiten zwischen 13,2 und 13,5°.

Tabelle 2.

Flüssigkeit	Leitvermögen	p	m
Destilliertes Wasser . . .	—	0,641	1,000
Aceton	—	1,199	1,869
LiCl-Lösung, gesättigt .	0,0569	0,762	1,188
NaCl-Lösung 1	0,0679	0,712	1,110
„ 2	0,0659	0,703	1,096
„ 3	0,0637	0,703	1,096
„ 4	0,0612	0,709	1,105
„ 5	0,0590	0,702	1,094
„ 6	0,0575	0,713	1,111
„ 7	0,0557	0,706	1,100
„ 8	0,0533	0,707	1,102
„ 9	0,0498	0,709	1,108
„ 10	0,0468	0,716	1,116
„ 11	0,0427	0,711	1,109

Es ist dies eine Meßreihe mit verhältnismäßig ungünstigen Versuchsbedingungen, da der Ausschlag für Aceton- nur 1,87 mal so groß ist als der bei Wasserfüllung. Man kann aber trotzdem erkennen, wie auch aus der graphischen Darstellung dieser Tabelle in Fig. 1, daß der m-Wert für die LiCl-Lösung bestimmt über dem der gleichleitenden NaCl-Lösung liegt, und zwar hier um etwa 7,5 Proz. Man sieht ferner, daß in dem untersuchten Leitfähigkeitsbereich der NaCl-Lösungen deren Schirmwirkung nahezu unabhängig von $\varkappa$ ist; eine schwache Zunahme bei wachsendem $\varkappa$ wird bei Untersuchung größerer Bereiche bemerkbar. Man könnte aus diesem Verhalten schließen, daß die Wirkung der DEK und die des Leitvermögens sich ungefähr die Wage halten.

Um einen Anhaltspunkt darüber zu gewinnen, welcher Differenz der DEK dieser Unterschied im Verhalten der LiCl- und NaCl-Lösungen mindestens entspricht, wurde folgender Versuch angestellt. Zunächst wurde die Verstärker- bzw. Schirmwirkung des Zylinders nur in Abhängigkeit von ε, d. h. für $\varkappa = 0$ gemessen, durch Verwendung von Benzol, Aceton, Wasser und außerdem von Benzol-Aceton- sowie Aceton-Wassergemischen, für welche die DEK aus den Messungen von Drude[1]) zu entnehmen sind. Den Zusammenhang für ein bestimmtes Rohr ($\varrho = 0{,}51$ cm) und eine feste Wellenlänge ($\lambda = 20$ cm) zeigt Fig. 2, in

[1]) P. Drude, Wied. Ann. **61**, 496, 1897.

der wieder die m-Werte als Ordinaten, die DEK als Abszissen aufgetragen sind. Die Verstärkerwirkung hat hier ein Maximum [1]) für $\varepsilon = 20$; durch Verändern von λ hat man es in der Hand, die Lage dieses Maximums zu verschieben bzw. es aus dem Meßbereich herauszuschaffen, nach meinen bisherigen Erfahrungen allerdings unter Einbuße an Empfindlichkeit.

In der nämlichen Anordnung wurde nun wieder eine gesättigte Li Cl- und Na Cl-Lösung verglichen; die Ergebnisse sind in Fig. 3

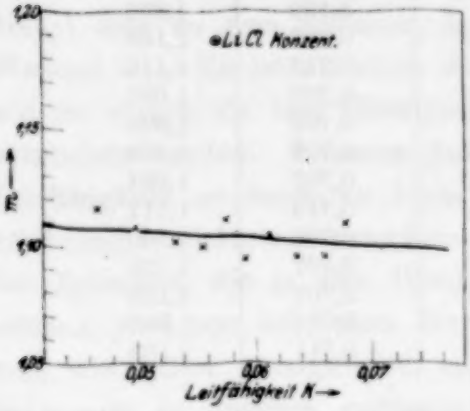


Fig. 1.

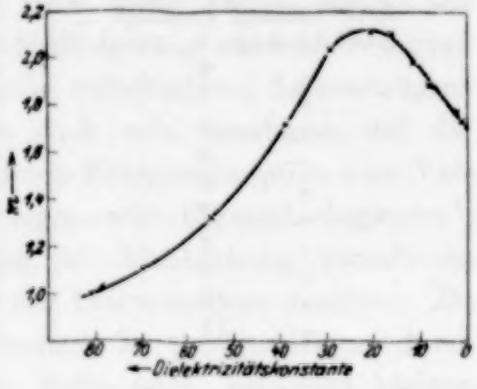


Fig. 2.

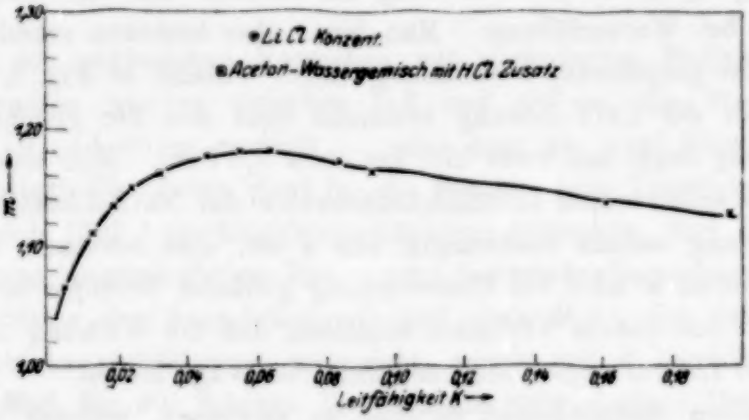


Fig. 3.

veranschaulicht. Würde man die m-Werte durch die aus Fig. 2 zu entnehmenden DEK ausdrücken, so erhielte man für die Li Cl-Lösung einen Wert $\varepsilon = 57$ bzw. für die gleichleitende Na Cl-Lösung $\varepsilon = 63$, für die konzentrierteste Na Cl-Lösung $\varepsilon = 67$. Daß dieses Verfahren nicht zulässig ist, da die Schirmwirkung durch das Leitvermögen vergrößert wird, zeigt gerade dieses Ergebnis deutlich, wenn die durch das Ver-

[1]) Zur Erklärung dieser Erscheinung sei auf die Schaeferschen Arbeiten verwiesen, wo analoge Maxima bei festgehaltenem ε durch Verändern von ϱ erhalten werden; vgl. z. B. Schaefer und Merzkirch, l. c. S. 184.

halten der Li-Cl-Lösung gestützte Annahme, daß die DEK mit wachsendem Salzgehalt abnehmen muß, richtig ist. Bei der konzentrierten NaCl-Lösung kommen etwa neun Wassermoleküle auf ein Salzmolekül, die DEK und damit die Schirmwirkung müßte also geringer sein als bei der etwa 5proz. Vergleichslösung mit 62 Wassermolekülen pro Salzmolekül. Die beobachtete größere Schirmwirkung erklärt sich ungezwungen aus dem mehr als dreimal so großen Leitvermögen. Würden sich Abnahme der DEK und Zunahme des Leitvermögens in ihrem Einfluß auf die Schirmwirkung kompensieren, wofür z. B. der Kurvenverlauf in Fig. 1 spricht, so wäre das Abfallen der m-Werte in Fig. 3 als eine durch das Leitvermögen verzerrte Wiedergabe der Kurve Fig. 2 zu deuten. Indessen bedarf diese Frage noch einer genauen Prüfung.

Ein weiterer Versuch, über den Betrag der DEK-Verminderung Aufschluß zu erhalten, war folgender. Eine Wasser-Acetonmischung wurde durch Zusatz von etwas Salzsäure leitend gemacht; Salzsäure war deshalb gewählt, weil infolge der großen Beweglichkeit des H-Ions eine relativ geringe Menge genügt. Bei dem vorliegenden, in Fig. 3 veranschaulichten Fall berechnet sich die DEK der Mischung unter Mitberücksichtigung des in der Salzsäure enthalten gewesenen Wassers aus der Drudeschen Tabelle zu $\varepsilon = 42$. Nach den vorstehend benutzten Anschauungen kann dieser für $\varkappa = 0$ berechnete nur ein oberer Grenzwert sein. Aus der Lage des experimentell bestimmten m-Wertes in Fig. 3 folgt mit Sicherheit, daß die DEK dieser Mischung jedenfalls größer sein muß als die der gesättigten LiCl-Lösung; letztere müßte also kleiner als 42 sein. Ganz zwingend ist dieser Schluß ja nicht, denn es läßt sich natürlich der Einwand erheben, daß die DEK des Acetons durch den HCl-Zusatz vergrößert worden sei. Da die DEK des Wassers jedoch durch den Elektrolytzusatz verkleinert wird und eine gewisse Wassermenge erforderlich ist, damit überhaupt der nötige Leitfähigkeitsbetrag erreicht wird, so wird man diese Annahme für nicht gerade sehr wahrscheinlich halten. Der Schluß, daß die DEK der LiCl-Lösung kleiner als 42 ist, dürfte daher nicht unberechtigt sein. Eine noch tiefere Grenze zu finden, war auf diesem Wege jedoch nicht möglich, da es mir nicht gelungen ist, Mischungen von noch kleinerer DEK die zum Vergleich erforderliche Leitfähigkeit zu erteilen.

An sich erscheint es nicht ausgeschlossen, daß der m-Wert für die LiCl-Lösung einer DEK entspricht, die noch kleiner als 20 ist, also, auf Fig. 2 übertragen, rechts des Maximums liegen würde. Um hier eindeutige Ergebnisse zu erhalten, wären Anordnungen zu wählen, bei denen

bei Anwendung von Isolatoren kein Maximum innerhalb des Untersuchungsbezirks liegt. Es ist beabsichtigt, die Prüfung dieser Frage mit der vorgesehenen Anwendung ungedämpfter Schwingungen, die größere Intensitäten und höhere Meßgenauigkeit erwarten lassen, in Angriff zu nehmen.

Der Verlauf der NaCl-Kurve in Fig. 3 auf Seiten der verdünnteren Lösungen, wo offenbar die Leitfähigkeit noch weniger stört, zeigt dementsprechend zu Beginn ein rasches Ansteigen. Derartige Kurven wie für NaCl-, wurden — allerdings bisher nicht in so weiten Bereichen — auch für KCl-, LiCl- und HCl-Lösungen aufgenommen. Das Aussehen ist für alle genannten Substanzen innerhalb der untersuchten Bezirke sehr nahe das gleiche; kleine Unterschiede, die beobachtet wurden, sind zu gering, um mit Sicherheit als festgestellt zu gelten. Wahrscheinlich kann auch hier die Verwendung ungedämpfter Schwingungen eine Entscheidung bringen.

Zusammenfassung. Die Frage, ob die Dielektrizitätskonstante einer konzentrierten Elektrolytlösung gegenüber der des Lösungsmittels merklich geändert ist, wurde an der hierfür besonders geeignet erscheinenden gesättigten Lithiumchloridlösung untersucht. Verwendet wurde dazu die Methode der Intensitätsänderung eines Strahlungsfeldes durch einen dielektrischen Zylinder, welche von Herrn Schaefer und mehreren Mitarbeitern für vollkommene Isolatoren theoretisch und experimentell ausgearbeitet worden ist. Um den Einfluß des Leitvermögens zu eliminieren, wurde die Feldänderung durch einen Zylinder aus Chlorlithiumlösung verglichen mit der durch eine viel verdünntere Chlornatriumlösung gleichen Leitvermögens bewirkten. Es ergab sich mit Sicherheit, daß die Dielektrizitätskonstante dieser Lithiumchlorid- niedriger als die der Vergleichslösung ist. Der numerische Wert konnte bisher noch nicht bestimmt werden, doch muß er sicher kleiner als 57 und wahrscheinlich kleiner als 42 sein; es erscheint möglich, daß er auch diesen Betrag noch erheblich unterschreitet.

Kiel, Physikal. Institut der Universität, im Dezember 1924.

Über den Einfluß der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse auf den Zeemaneffekt.

Von **W. Pauli jr.** in Hamburg.

(Eingegangen am 2. Dezember 1924.)

Unter der Voraussetzung, daß die Elektronen der *K*-Schale zum resultierenden Impulsmoment und zum magnetischen Moment der Atome wesentlich beitragen, sollte man einen Einfluß der relativistischen Massenveränderlichkeit auf die Zeemantypen der Spektren chemisch homologer Elemente, insbesondere der Alkalimetalle, im Sinne einer merklichen Abhängigkeit derselben von der Atomnummer erwarten. Das tatsächliche Fehlen solcher Effekte sowie auch noch andere Argumente sprechen gegen eine wesentliche Beteiligung der inneren, abgeschlossenen Schalen in Form von Rumpfimpulsen an der Entstehung der Komplexstruktur der optischen Spektren und ihrer Zeemaneffekte.

§ 1. Einleitung. Der Einfluß der von der Relativitätstheorie geforderten Veränderlichkeit der Masse mit der Geschwindigkeit auf den Zeemaneffekt ist für das Wasserstoffspektrum (und die ihm ähnlichen Funkenspektren der Ionen mit höherer Kernladung und einem Elektron) bereits von Sommerfeld[1]) berechnet worden, als er gleichzeitig mit Debye die Richtungsquantelung der Atome im äußeren Magnetfeld ableitete. Es ergab sich jedoch für das Wasserstoff- und das Heliumfunkenspektrum dieser Einfluß als unmerklich klein.

Nach der üblichen Auffassung sollen jedoch die Elektronen der *K*-Schale an dem Zustandekommen der Komplexstruktur und des anomalen Zeemaneffektes der optischen Spektren sehr wesentlich beteiligt sein. So wird angenommen, daß z. B. bei den Alkalimetallen, wo die Verhältnisse am einfachsten liegen, die Dublettstruktur der Spektren durch ein nicht verschwindendes resultierendes Impulsmoment der beiden Elektronen der *K*-Schale und verschiedene Orientierungen derselben relativ zur Bahn des äußeren Elektrons bedingt wird. Ferner soll die in der Abweichung des Zeemaneffektes der Alkalibogenspektren vom einfachen Lorentzschen Triplett unmittelbar zum Ausdruck kommende Durchbrechung des Larmor-Theorems von einer magneto-mechanischen Anomalie der *K*-Schale herrühren, indem der Quotient aus magnetischem Moment und Impulsmoment dieser Schale als doppelt so groß vorausgesetzt wird wie sein auf Grund der klassischen Theorie berechneter Wert.

Da die Geschwindigkeit der *K*-Elektronen bei höheren Kernladungszahlen bereits merklich an die des Lichtes heranreicht und ihre Masse

[1]) A. Sommerfeld, Phys. ZS. **17**, 491, 1916.

daher von der Ruhmasse schon beträchtlich abweicht (was bekanntlich in der Relativitätskorrektion des K-Terms der Röntgenspektren direkt in Erscheinung tritt), wird man folglich erwarten, daß bei den Elementen höherer Atomnummer der Einfluß der relativistischen Massenveränderlichkeit der Elektronen der K-Schale auf den Zeemaneffekt der optischen Spektren keineswegs mehr zu vernachlässigen ist. In der Tat werden wir im folgenden zeigen, daß die gemäß der genannten Auffassung theoretisch berechneten Effekte unter Umständen von beträchtlicher Größe sind und die Genauigkeit der vorliegenden Messungen des Zeemaneffektes bei weitem übersteigen. Der Vergleich mit den Beobachtungen ergibt jedoch, daß die auf diese Weise berechneten Abweichungen der Zeemaneffekte von den gewöhnlich angenommenen in Wirklichkeit sicher nicht vorhanden sind (§ 3). Auf die Frage der theoretischen Bedeutung dieses Ergebnisses kommen wir am Schluß zurück (§ 4). Zunächst wollen wir das erwähnte Sommerfeldsche Resultat für wasserstoffähnliche Spektren in einer einfachen, elementaren Weise herleiten, die zugleich für die späteren Anwendungen besonders geeignet ist (§ 2).

§ 2. Elementare Behandlung des Zeemaneffektes der wasserstoffähnlichen Spektren bei Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit. Wir gehen davon aus, daß die Energie eines Atoms mit einem Elektron in einem homogenen Magnetfeld mit der Feldstärke $\mathfrak{H}$ sich von der Energie im selben stationären Zustand bei Abwesenheit des Feldes um den Betrag

$$E = -(\mathfrak{M}\mathfrak{H}) \tag{1}$$

unterscheidet. Hierin bedeutet der Vektor $\mathfrak{M}$ das magnetische Moment des Atoms und ist gegeben durch

$$\mathfrak{M} = -\frac{e}{2c}\overline{[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]}, \tag{2}$$

worin mit $\mathfrak{r}$ der Radiusvektor vom Kern zum Elektron, mit $\mathfrak{v}$ dessen Geschwindigkeit und mit $-e$ dessen Ladung bezeichnet ist. Das Minuszeichen rührt vom negativen Vorzeichen der Elektronenladung her. Ferner ist zu bemerken, daß wir die Mitbewegung des Kerns vernachlässigt haben. Bekanntlich kann diese Energieänderung des Atoms im Feld mit Hilfe des Adiabatenprinzips abgeleitet werden, wenn man nach Langevin die Arbeit in Rechnung stellt, die von dem bei Einschalten des Magnetfeldes durch Induktion entstehenden elektrischen Felde geleistet wird.

Bei Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit wird an dieser bekannten Überlegung nur insofern etwas geändert, als

in (2) die Flächengröße $\frac{1}{2}[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]$ nicht mehr zeitlich konstant und infolgedessen über den Umlauf des Elektrons zu mitteln ist, wie durch den darüber stehenden Querstrich angedeutet. Konstant ist vielmehr das Impulsmoment

$$\mathfrak{J} = m[\mathfrak{r}\mathfrak{v}] \tag{3}$$

des Elektrons, worin nach der Relativitätstheorie die Masse m gemäß der Formel

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \tag{4}$$

von der Geschwindigkeit abhängt (m_0 = Ruhmasse). Die Veränderlichkeit des ersten Faktors m in (3) zieht daher auch eine Veränderlichkeit des zweiten Faktors $[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]$ nach sich.

Aus (2) und (3) können wir folgern, daß der Quotient aus magnetischem Moment und Impulsmoment des Atoms bei Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit von seinem Normalwert $\frac{e}{2m_0c}$ um einen Korrektionsfaktor γ verschieden ist. Es gilt nämlich

$$\frac{|\overline{\mathfrak{M}}|}{|\overline{\mathfrak{J}}|} = \frac{e}{2mc} = \gamma \frac{e}{2m_0c} \tag{5}$$

mit

$$\gamma = \frac{m_0}{m} = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\,. \tag{6}$$

(Die Querstriche bedeuten hier und im folgenden stets zeitliche Mittelbildung über den Elektronenumlauf.)

Mit demselben Faktor γ multiplizieren sich nun auch die Werte der Energieänderung im Feld (der Termaufspaltungen), sowie der Periode der Larmorpräzession. Was zunächst die Energiewerte betrifft, so können wir uns auf den allgemeinen Satz der Quantentheorie der mehrfachperiodischen Systeme berufen, nach welchem bei achsensymmetrischen Feldern die Impulskomponente des Atoms parallel dem Feld zu quanteln ist. Wenn wir die z-Achse in die Feldrichtung legen und mit μ die im Feld hinzukommende Quantenzahl bezeichnen, können wir also schreiben

$$J_z = \mu \frac{h}{2\pi}\,. \tag{7}$$

Dies in (1) eingesetzt, gibt mit Rücksicht auf (5)

$$E = \mu \gamma h \omega_0, \tag{8}$$

wenn

$$\omega_0 = \frac{eH}{4\pi m_0 c} \tag{9}$$

den Wert der normalen Larmorfrequenz bedeutet.

Um ferner den korrigierten Wert ω der (säkularen) Präzessionsfrequenz der Bahnebene des Elektrons um die Feldrichtung zu ermitteln, gehen wir von der Bemerkung aus, daß das (über den Umlauf des Elektrons gemittelte) vom äußeren Feld auf das Atom ausgeübte Drehmoment

$$\mathfrak{D} = [\mathfrak{M}\mathfrak{H}] \tag{10}$$

beträgt. Man kann diesen Ausdruck leicht auf Grund der bekannten Größe der Lorentzschen Kraft verifizieren. Andererseits ist bei einer Drehung des Impulsvektors $\mathfrak{J}$ mit der vektoriellen Winkelgeschwindigkeit $\mathfrak{u}$ um die Feldrichtung die (vektorielle) zeitliche Änderung von $\mathfrak{J}$ gleich

$$\frac{d\mathfrak{J}}{dt} = [\mathfrak{u}\mathfrak{J}]. \tag{11}$$

Mit Rücksicht darauf, daß $\mathfrak{u}$ parallel zu $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{J}$ parallel zu $\mathfrak{M}$ ist, folgt daher auf Grund der mechanischen Gleichung

$$\mathfrak{D} = \frac{d\mathfrak{J}}{dt},$$

die Relation

$$|\mathfrak{u}| = \frac{|\mathfrak{M}|}{|\mathfrak{J}|} H.$$

Für die Umlaufszahl $\omega = \frac{|\mathfrak{u}|}{2\pi}$ ergibt sich demnach gemäß (5) und (9) der Wert

$$\omega = \overline{\frac{eH}{4\pi mc}} = \gamma\omega_0. \tag{12}$$

Aus der Übereinstimmung des Faktors γ in (8) und (12) geht hervor, daß die Quantenvorschrift (7) mit dem Korrespondenzprinzip im Einklang ist, wie es ja notwendig der Fall sein muß.

Unsere Aufgabe reduziert sich also nunmehr auf die Berechnung des durch (6) gegebenen Korrektionsfaktors γ. Diese können wir mit Hilfe des Virialsatzes (in seiner bei Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit geltenden Form) leicht ausführen. Multiplizieren wir die mechanischen Gleichungen

$$\frac{d}{dt}(m\mathfrak{v}) = \mathfrak{K},$$

in denen in unserem Fall für m die durch (4) gegebene relativistische Masse und für $\mathfrak{R}$ die Coulombsche Kraft des Kerns auf das Elektron eingesetzt zu denken ist, mit $\mathfrak{r}$, so erhalten wir in bekannter Weise wegen

$$\mathfrak{r}\frac{d}{dt}(m\mathfrak{v}) = \frac{d}{dt}(m\mathfrak{r}\mathfrak{v}) - mv^2$$

für den zeitlichen Mittelwert des Virials $(\mathfrak{r}\mathfrak{R})$ den Wert

$$-\overline{mv^2} = \overline{(\mathfrak{r}\mathfrak{R})}.$$

Für Coulombsche Kräfte ist nun das Virial $(\mathfrak{r}\mathfrak{R})$ bekanntlich gleich der potentiellen Energie E_{pot} des Atoms, so daß wir schreiben können

$$-\overline{mv^2} = \overline{E_{pot}} \tag{13}$$

Bei Vernachlässigung der relativistischen Massenveränderlichkeit wäre offenbar die linke Seite gleich der (negativen) doppelten kinetischen Energie. In der Mechanik der Relativitätstheorie ist jedoch die kinetische Energie bekanntlich gleich

$$E_{kin} = (m - m_0)c^2.$$

Bezeichnen wir die Gesamtenergie des Atoms mit W und eliminieren mit Hilfe des Energiesatzes

$$E_{kin} + E_{pot} = W$$

die potentielle Energie aus der Relation (13), so erhalten wir

$$-\overline{mv^2} + E_{kin} = W$$

oder

$$\overline{m(c^2 - v^2)} = W + m_0c^2.$$

Nach (4) ist die linke Seite offenbar gleich $m_0c^2\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$, so daß wir gerade den in (6) auftretenden Wert von $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ ermitteln können. Es ergibt sich demnach

$$\gamma = \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}} = 1 + \frac{W}{m_0c^2} \tag{14}$$

in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Sommerfeld[1]).

Wie bekannt[2]) läßt sich nun die Energie W des Atoms mit einem Elektron bei Berücksichtigung der Relativitätskorrektion in ihrer Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl n und der Impulsquantenzahl k

[1]) A. Sommerfeld, Phys. ZS. **17**, l. c., S. 502, Gl. (5), 1916.

[2]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, 6. Kap., S. 417, Formel (27).

des betrachteten Quantenzustandes in geschlossener Form darstellen. Es gilt für die in (14) auftretende Größe $1 + \frac{W}{m_0 c^2}$ die Relation

$$\gamma = 1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \left\{1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{[n - k + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}]^2}\right\}^{-1/2} \tag{15}$$

Hierin bedeutet α die Feinstrukturkonstante

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$$

und Z die Kernladungszahl. Für den Fall $n = k = 1$, der uns besonders interessieren wird, folgt aus (15) der einfachere Ausdruck

$$\gamma = \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}. \tag{15a}$$

Wenn $\alpha^2 Z^2$ klein ist gegenüber 1, können wir ferner mit Vernachlässigung höherer Potenzen von $\alpha^2 Z^2$ (für beliebige Werte von n und k) schreiben

$$\gamma = 1 - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} + \cdots \tag{15b}$$

Beim Wasserstoffspektrum ($Z = 1$) und beim Heliumfunkenspektrum ($Z = 2$) wird der Korrektionsfaktor nur unmerklich von 1 verschieden und man erhält keinen beobachtbaren Einfluß der Relativitätskorrektion auf den Zeemaneffekt dieser Spektren. Bei hohen Kernladungszahlen wird dies jedoch anders.

Bevor wir den Einfluß des Korrektionsfaktors γ auf die Zeemaneffekte in den Spektren von Elementen mit höherer Atomnummer diskutieren, berechnen wir den γ-Wert für die beiden Elektronen der K-Schale, für die, wie aus der Größe der Röntgenterme und ihrer Relativitätskorrektionen hervorgeht, $n = k = 1$ zu setzen ist. Der Wechselwirkung der Elektronen untereinander tragen wir dabei, wie üblich, durch eine Abschirmungskorrektion Rechnung [1]). Die Abschirmungszahl, auf deren genauen Wert es für das folgende nicht ankommt, werden wir dabei in Anlehnung an die Ergebnisse der Röntgen-

[1]) Auch die wechselseitigen magnetischen Kräfte zwischen den Elektronen bewirken eine Abweichung der Energieänderung des Atoms im äußeren Magnetfeld von ihrem normalen Betrag. Durch eine einfache Überlegung läßt sich jedoch zeigen, daß diese Abweichung nur einen Betrag der relativen Größenordnung $\alpha^2 Z$ (nicht $\alpha^2 Z^2$) zum Korrektionsfaktor γ liefert und daher in die Abschirmungszahl mit einbezogen werden kann.

spektren als gleich 1 annehmen, so daß die in (15a) eingehende effektive Kernladungszahl um eine Einheit kleiner wird als die Atomnummer des Elementes. Die numerischen Werte von γ für die K-Schale werden gemäß (15a) z. B.:

bei Ba $(Z = 56,\ Z_{\text{eff.}} = 55)$ $\quad \gamma = 0{,}924 = 1 - 0{,}076,$
bei Hg $(Z = 80,\ Z_{\text{eff.}} = 79)$ $\quad \gamma = 0{,}817 = 1 - 0{,}183,$
bei Tl $(Z = 81,\ Z_{\text{eff.}} = 80)$ $\quad \gamma = 0{,}812 = 1 - 0{,}188.$

Man sieht, daß namentlich in den beiden letzten Fällen die Abweichung der γ-Werte vom Normalwert 1 bereits sehr beträchtlich ist. Wir können demnach unser Ergebnis dahin zusammenfassen: Infolge der Relativitätskorrektionen muß der Quotient aus magnetischem Moment und Impulsmoment der K-Schale schon bei vollständig klassischer Berechnung bei Elementen mit höherer Atomnummer von seinem Normalwert beträchtlich abweichen (und zwar im Sinne einer Verkleinerung). So beträgt z. B. diese Abweichung bei Ba etwa 7 Proz., bei Hg und Tl etwa 18 Proz.

Es werde noch bemerkt, daß dieses Resultat offenbar seinen bestimmt definierten physikalischen Sinn verliert, wenn das resultierende Moment der K-Schale verschwindet. Wir haben jedoch deshalb den γ-Wert gerade für die K-Schale berechnet, weil vielfach angenommen wird, daß in den abgeschlossenen Edelgaskonfigurationen das Moment der K-Schale im Gegensatz zu den Momenten der höherquantigen Elektronengruppen (L-, M-, ...-Schale) von Null verschieden ist. Falls man überhaupt inneren, abgeschlossenen Schalen ein nicht verschwindendes Moment zuordnet, gelangt man nämlich dazu, dieses in die K-Schale zu verlegen, sobald man die Konstitution einer bestimmten Schale bei allen Elementen als von gleicher Art annimmt; denn z. B. bei Li ist ja diese Schale im Atomrest allein vorhanden.

§ 3. Der Einfluß der Relativitätskorrektion auf den anomalen Zeemaneffekt bei Elementen höherer Atomnummer unter der Annahme einer Beteiligung der Elektronen der K-Schale. Gemäß dem mechanischen Modell, das man bisher als provisorisches Hilfsmittel zur Deutung der Komplexstruktur der Spektren und des anomalen Zeemaneffektes herangezogen hat[1]), wird der Atomrest als ein starrer Kreisel mit dem Impuls r idealisiert[2]), in dessen Kraftfeld sich

[1]) Vgl. z. B. die Arbeit des Verfassers in ZS. f. Phys. **20**, 371, 1924. Daselbst auch ältere Literatur.

[2]) Wir denken uns hier und im folgenden alle Impulse in der Einheit $h/2\pi$ gemessen.

das äußere Elektron bewegt. Bei gegebenem Impuls k des äußeren Elektrons (und gegebener Hauptquantenzahl) soll dann die Wechselwirkungsenergie von Elektron und Atomrest noch vom Winkel zwischen den Impulsen r und k abhängen. Dies hat zur Folge, daß die der Größe nach konstanten Impulse r und k um die feste Richtung des resultierenden Impulses j eine gleichförmige Präzession vollführen. Den verschiedenen Werten des zu quantelnden Impulses j bei gegebenem r und k entsprechen dann die verschiedenen Komplexstrukturterme eines Multipletts.

Ein solches Modell ergibt offenbar dann eine vom normalen Lorentzschen Triplett verschiedene Zeemanaufspaltung, wenn der Quotient aus magnetischem Moment und Impulsmoment für den Atomrest und für das äußere Elektron verschiedene Werte besitzt. Mit Berücksichtigung der Relativitätskorrektionen ist dies nun schon bei klassischer Berechnung der Fall, falls die Elektronen der K-Schale zum Moment des Atomrestes wesentlich beitragen. Denn für das äußere Elektron ist der Wert von γ praktisch von 1 nicht verschieden [es ist hier in (15) Z gleich der Ladungszahl des gesamten Atomrestes zu setzen][1]), während für die K-Schale, wie wir gesehen haben, der Wert von γ bei höheren Atomnummern merklich von 1 verschieden ist. In diesem Fall würden wir daher schon auf Grund der gewöhnlichen Prinzipien der Quantentheorie der mehrfach periodischen Systeme eine Durchbrechung des Larmor-Theorems und eine anomale Zeemanaufspaltung erhalten. Selbstredend würde jedoch die so berechnete Zeemanaufspaltung von der tatsächlich vorhandenen völlig verschieden sein. Ihre Abweichung von der normalen Aufspaltung wäre ja um so größer, je größer die Atomnummer des betreffenden Elementes ist und bei Natrium z. B. noch praktisch unmerklich.

Um nun den Einfluß des relativistischen Korrektionsfaktors γ auf die Zeemaneffekte angeben zu können, müssen wir die Annahmen näher ins Auge fassen, die man gemacht hat, um mit Hilfe des angegebenen Modells die beobachteten anomalen Zeemantypen zu deuten. Zunächst war man (bei den sogenannten Multipletts erster Stufe, auf die wir uns hier beschränken wollen) zu der Annahme genötigt, daß im Gegensatz zum normalen Wert des Quotienten aus magnetischem Moment und Impulsmoment des Leuchtelektrons dieser Quotient für den Atomrest im Widerspruch zur klassischen Elektrodynamik einen doppelt so großen

[1]) Auch bei in den Atomrest eindringenden Bahnen des Leuchtelektrons würde infolge der Kürze der Zeit dieses Eindringens relativ zur gesamten Umlaufszeit, wie eine einfache Abschätzung zeigt, der Wert von γ für das Leuchtelektron nicht merklich von 1 verschieden sein.

Wert besitzt. Eine nähere physikalische Begründung für diese Annahme, die verschiedene, im folgenden Paragraphen besprochene Schwierigkeiten mit sich bringt, hat sich bisher nicht auffinden lassen. Schreiben wir für den Wert des in Rede stehenden Quotienten beim Atomrest, gemessen mit seinem Normalwert $\frac{e}{2 m_0 c}$ als Einheit, zwecks späterer Anwendung allgemeiner $\varkappa$ statt 2, so wird im Fall starker Felder die Energie des Atoms (abgesehen von Gliedern, die von der Feldstärke des äußeren Magnetfeldes unabhängig sind), gleich

$$E = (\varkappa m_r + m_k)\omega_0 h = [(\varkappa - 1)m_r + m]\omega_0 h. \tag{16}$$

Hierin bedeutet ω_0 wieder die durch (9) gegebene Larmorfrequenz, m_r und m_k die im Fall starker Felder konstanten Impulskomponenten des Atomrestes und des Leuchtelektrons in der Feldrichtung und

$$m = m_r + m_k, \tag{17}$$

die bei beliebigen Werten der Feldstärke konstante Impulskomponente des ganzen Atoms parallel dem Feld. Von den Werten dieser Quantenzahlen, die unter Umständen als halbzahlig vorausgesetzt werden müssen, brauchen wir hier im einzelnen nicht zu sprechen. Im Anschluß an die Bezeichnungen des Sommerfeldschen Buches[1]) hätte man zu schreiben

$$|m_r| \leqq j_r, \qquad |m_k| \leqq j_a. \tag{18}$$

(j_r = j-Wert des s-Terms, $j_a = k - 1$ = „j-Wert der Anregung“.)

Die Energiewerte im Fall schwacher Felder werden durch dieses Modell noch nicht richtig wiedergegeben, man muß vielmehr noch gewisse Verzerrungen und Vereinfachungen der klassischen Mechanik annehmen[2]). Es gilt jedoch die theoretisch noch unverstandene, einfache „Summenregel“, gemäß der die Summe der Energiewerte aller Quantenzustände

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, 8. Kap., S. 587.

[2]) Wir müssen es als einen schwerwiegenden Mangel der gegenwärtigen Auffassung bezeichnen, daß zweierlei Modifikationen der klassischen Theorie angenommen werden (nämlich außer den eben genannten die magneto-mechanische Anomalie des Atomrestes), die logisch unabhängig voneinander erscheinen. Zwar hat W. Heisenberg (ZS. f. Phys. **26**, 291, 1924) versucht, die Verhältnisse bei sukzessiver Anlagerung der Elektronen im Atom sowie die erstgenannten Modifikationen der klassischen Mechanik formal einheitlich zu erfassen. Seine Überlegungen können jedoch nicht über den erwähnten Mangel der Theorie sowie über die im folgenden Paragraphen besprochenen Schwierigkeiten hinweghelfen, welche die Annahme einer wesentlichen Beteiligung von abgeschlossenen Elektronengruppen im Atom an der magneto-mechanischen Anomalie mit sich bringt.

mit bestimmten Werten von r, k und m beim ganzen Übergang von starken zu schwachen Feldern eine lineare Funktion der Feldstärke ist[1]). Die Energieänderung des Atoms in schwachen Feldern ist nun von der Form

$$E = \mu g \omega_0 h, \tag{19}$$

worin der Aufspaltungsfaktor g von der Quantenzahl μ unabhängig ist. Auf Grund der genannten Summenregel ergibt sich aus (16) und (17) für diesen der Wert

$$g = 1 + (\varkappa - 1)\delta, \tag{20}$$

worin δ in der Sommerfeldschen Bezeichnung[2]) gegeben ist durch

$$\delta = \frac{j(j+1) + j_s(j_s+1) - j_a(j_a+1)}{2j(j+1)}. \tag{21}$$

Setzt man $\varkappa = 2$, so ergeben sich die Landéschen g-Werte

$$\varkappa = 2, \qquad g = 1 + \delta, \tag{22}$$

die für eine große Klasse von Multipletts, insbesondere für die Spektren der Alkalien und Erdalkalien, mit der Erfahrung übereinstimmen.

Wenn wir nun die im vorigen Paragraphen berechnete Relativitätskorrektion unter der Annahme eines nicht verschwindenden Momentes der K-Schale berücksichtigen, so müßten wir zunächst in dem einfachen Fall der Alkalien den Koeffizienten $\varkappa$ des Atomrestes in (16) und (20) bei einer einfachen Verdopplung des klassischen Wertes gleich 2γ statt 2 setzen, worin γ durch (15a) gegeben ist. Faßt man die magnetische Anomalie formal als hinzuaddieren von 1 zum klassischen Wert 1 von $\varkappa$ statt als dessen Verdopplung auf, so hätte man zu setzen $\varkappa = 1 + \gamma$. Wir erhalten so aus (20):

$$\varkappa = 2\gamma, \qquad g = 1 + (2\gamma - 1)\delta, \tag{23a}$$

$$\varkappa = 1 + \gamma, \qquad g = 1 + \gamma\delta. \tag{23b}$$

Für die Erdalkalien folgen sodann die gleichen Formeln, wenn man die Zusatzannahme macht, daß der Wert von $\varkappa$ des Atomrestes übereinstimmen soll mit dem Wert von g für den s-Term des Erdalkaliions.

Die aus (23a) oder (23b) folgenden Zeemanaufspaltungen der Linien[3]), die eine systematische Abhängigkeit von der

[1]) Vgl. eine frühere Arbeit des Verfassers in ZS. f. Phys. **16**, 155, 1923.

[2]) Vgl. Atombau und Spektrallinien, l. c. S. 622, Gl. (13); dort ist der Wert (22) von g für $\varkappa = 1$ angegeben, der den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Es ist aber leicht einzusehen, daß allgemein auf Grund der Summenregel die Energiewerte (16) in starken Feldern die Energiewerte (20), (21) in schwachen Feldern zur Folge haben.

[3]) Die aus den g-Werten (23a) bzw. (23b) folgenden Zeemanaufspaltungen der π-Komponenten sind einfach gleich ihren gewöhnlich angenommenen Werten multipliziert mit $(2\gamma - 1)$ bzw. γ.

Atomnummer enthalten, sind jedoch mit den Beobachtungen nicht vereinbar. Nur bei kleinen Atomnummern stimmen diese mit den aus den Landéschen g-Werten (22) folgenden Zeemantypen überein. So würden sich auf Grund von (23 b) gemäß den numerischen γ-Werten am Ende des vorigen Paragraphen bei den Quecksilberlinien Abweichungen bis zu 18 Proz. von den gewöhnlich angenommenen Zeemantypen ergeben, ebenso bei den alkaliähnlichen Thalliumlinien (wo bei der Anwendung der Formeln (23) keine Zusatzannahme nötig ist). Auch bei den alkaliähnlichen Ba^+-Linien würden die aus (23 b) folgenden Änderungen der Zeemantypen noch etwa 7 Proz. betragen. Aus (23 a) würden sich sogar doppelt so große Abweichungen ergeben. In Wirklichkeit stimmen jedoch die Beobachtungen in den genannten Fällen mit etwa 1 Proz. Genauigkeit mit den aus den Landéschen g-Werten folgenden Zeemantypen überein[1]).

Wir können demnach unser Ergebnis dahin zusammenfassen: Will man an der Voraussetzung festhalten, daß auch abgeschlossene Elektronengruppen und insbesondere die K-Schale der Sitz der magneto-mechanischen Anomalie sind, so muß man nicht allein eine Verdopplung des Quotienten aus magnetischem Moment und Impulsmoment dieser Gruppen gegenüber seinem klassischen Wert[2]), sondern außerdem eine Kompensation der Relativitätskorrektion annehmen.

Die Annahme einer solchen Kompensation ist zwar beim jetzigen Stand der Theorie logisch möglich, da schon die angenommene Verdopplung des in Rede stehenden Quotienten eine nicht näher begründete Hypothese ad hoc ist. Es scheint uns jedoch dieser Standpunkt außerordentlich unbefriedigend zu sein. Wir sind viel eher geneigt, die Richtigkeit der Voraussetzung der wesentlichen Beteiligung der Edelgaskonfigurationen im Atom an der Komplexstruktur und dem anomalen Zeemaneffekt in Form von Rumpfimpulsen mit anomalem Magnetismus zu bezweifeln. Gegen das Zutreffen dieser Voraussetzung lassen sich nämlich noch weitere Argumente anführen, die wir im folgenden Paragraphen kurz besprechen wollen.

---

[1]) Es handelt sich hierbei größtenteils um ältere Messungen von Runge, Paschen und Back. Ich möchte mich bezüglich der Angaben über den Genauigkeitsgrad der Messungen hier gerne auf eine freundliche Auskunft der Herren Landé und Back berufen, denen ich hierfür auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen will.

[2]) Als solcher ist $\frac{e}{2 m_0 c} \gamma$ zu betrachten, worin γ, abgesehen von Abschirmungskorrektionen in Z, durch (15) gegeben ist.

§ 4. Über Mängel der gewöhnlichen Auffassung der Komplexstruktur der Spektren und der anomalen Zeemaneffekte und die Möglichkeit einer Modifikation derselben. Gegen die Annahme, daß die Edelgasschalen zur magnetischen Energie eines Atoms in einem äußeren Feld sowie zu den Werten seines resultierenden Impulses in seinen verschiedenen stationären Zuständen einen von Null verschiedenen Beitrag liefern, und damit auch gegen das im vorigen Paragraphen erwähnte mechanische Modell, sprechen außer dem soeben gewonnenen Ergebnis des Fehlens von Relativitätsgliedern in den Zeemanaufspaltungen noch folgende Umstände:

1. Durch die Voraussetzung, daß das resultierende Moment der K-Schale von Null verschieden, die Momente der höherquantigen abgeschlossenen Schalen aber gleich Null seien, ist die K-Schale vor den letzteren Schalen in einer Weise ausgezeichnet, zu der kein Gegenstück in den beobachtbaren Eigenschaften dieser Elektronenkonfigurationen vorhanden ist. Um diesen Eigenschaften (zu denen auch das diamagnetische Verhalten der Edelgase gehört), gerecht zu werden, erscheint es das natürlichste, allen abgeschlossenen Schalen ein verschwindendes Moment zuzuordnen, wie dies von Sommerfeld vorgeschlagen wurde.

2. Wenn man dem Atomrest einen anderen Wert des Quotienten aus magnetischem Moment und Impulsmoment zuordnet als dem Leuchtelektron, stößt man auf gewisse Schwierigkeiten, sobald das Leuchtelektron schließlich äquivalent mit Elektronen des Atomrestes gebunden wird, da sich hierbei der Wert dieses Quotienten bei dem betrachteten Elektron plötzlich ändern müßte[1]).

3. Neuerdings haben Millikan und Bowen[2]), sowie Landé[3]) gezeigt, daß die optischen Dubletts der Alkalien den Relativitätsdubletts in den Röntgenspektren hinsichtlich der Seriensystematik analog sind und relativistische Formeln befolgen. Es scheint sich somit die Energiedifferenz der Terme eines Dubletts bei den Alkalien ihrer Größe nach kaum auf Abweichungen der Kräfte des Atomrestes auf das Leuchtelektron von der Zentralsymmetrie und verschiedene Orientierungen der Bahnebene des Leuchtelektrons zum Atomrest zurückführen zu lassen. (Das gleiche gilt daher auch von der Größe der den Änderungen der

[1]) Vgl. A. Landé, Naturw. **11**, 726, 1923; Anmerkung [2]) auf S. 375 der oben zitierten Arbeit des Verfassers in ZS. f. Phys. **20**, 1924.

[2]) R. A. Millikan und J. S. Bowen, Phys. Rev. **24**, 209 und 223, 1924.

[3]) A. Landé, ZS. f. Phys. **24**, 88 und **25**, 46, 1924.

Quantenzahl j gemäß dem Korrespondenzprinzip entsprechenden Grundfrequenz ω in der Fourierzerlegung der Bewegung im Atom.)

Namentlich durch das letztgenannte Ergebnis wird es nahegelegt, neben der gewöhnlichen Auffassung von Komplexstruktur und anomalem Zeemaneffekt auch die folgende in Betracht zu ziehen: Die abgeschlossenen Elektronenkonfigurationen sollen nichts zum magnetischen Moment und zum Impulsmoment des Atoms beitragen. Insbesondere werden bei den Alkalien die Impulswerte des Atoms und seine Energieänderungen in einem äußeren Magnetfeld im wesentlichen als eine alleinige Wirkung des Leuchtelektrons angesehen, das auch als der Sitz der magneto-mechanischen Anomalie betrachtet wird. Die Dublettstruktur der Alkalispektren, sowie die Durchbrechung des Larmortheorems kommt gemäß diesem Standpunkt durch eine eigentümliche, klassisch nicht beschreibbare Art von Zweideutigkeit der quantentheoretischen Eigenschaften des Leuchtelektrons zustande.

Es braucht kaum betont zu werden, daß erst die weitere Entwicklung der Theorie zeigen muß, inwiefern eine solche Auffassung das Richtige trifft und ob sie weiter ausgebildet werden kann. Es stehen dieser Auffassung große Schwierigkeiten entgegen, besonders im Hinblick auf eine natürliche Verbindung derselben mit dem Korrespondenzprinzip. Sicherlich enthält ferner die übliche Auffassung viel Richtiges und gibt gewisse Züge der Erscheinungen besser wieder als die hier versuchsweise vorgeschlagene. In einer folgenden Note soll jedoch gezeigt werden, daß sich umgekehrt die letztere Auffassung bei der Darstellung anderer Seiten der Erscheinungen als die physikalisch brauchbarere erweist. Vielleicht wird die endgültige Lösung der hier vorliegenden Probleme in der Richtung eines Mittelweges zwischen diesen beiden Auffassungen liegen.

Hamburg, Institut für theoretische Physik.

Über Deformations- und Rekristallisationsstrukturen von Metallen.

Von **R. Glocker** in Stuttgart.

Mit zwanzig Abbildungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1924.)

Angabe eines graphischen Verfahrens zur Auswertung von Walzstrukturdiagrammen. Bestimmung der Walzstruktur des Silbers. Auffindung einer neuen gerichteten Lage der Kristallite bei der Rekristallisation. Bestimmung derselben und Nachweis, daß als Vertreter dieser Vorzugslage nicht die ursprünglichen, sondern die bei der Rekristallisation neu gebildeten Kristalle in Betracht kommen.

Die röntgenographische Erforschung[1]) der Strukturänderung von Metallen bei der Kaltbearbeitung hat, vor allem dank den systematischen Untersuchungen von Polanyi und seinen Mitarbeitern, zu klaren Vorstellungen in bezug auf das Wesen der Deformationsstruktur geführt; die Wirkung der Kaltbearbeitung äußert sich darin, daß die Kristallgitter der einzelnen Körner eine bestimmte regelmäßige Anordnung erhalten. Im einzelnen sind bisher zwei Deformationsstrukturen näher untersucht worden, erstens die Dehnungsstruktur, zweitens die Walzstruktur.

Bei der „Dehnungsstruktur", die infolge ihrer erstmaligen Beobachtung an den natürlichen Faserstoffen häufig auch „Faserstruktur" genannt wird, stellen sich bestimmte kristallographische Richtungen mit einer Streuung von einigen Grad parallel zur Drehachse ein. Bei den raumzentriert-kubischen Metallen ist es eine einzige Richtung [101], während bei den flächenzentriert-kubischen Metallen zwei solche Richtungen [111] und [100] auftreten. Im ersten Falle spricht man von einer „einfachen", im zweiten Falle von einer „doppelten" Faserstruktur.

Bei der „Walzstruktur" stellen sich gewisse kristallographische Ebenen in die Walzebene und bestimmte kristallographische Richtungen

---

[1]) Uspenskí-Konobejewski, ZS. f. Phys. **16**, 215, 1923. In Rußland Februar 1920 veröffentlicht. Polanyi, Naturw. **9**, 288, 1921; ZS. f. Phys. **7**, 149, 1921 und **17**, 42, 1923. Masing und Polanyi, Ergebnisse der exakten Naturw. **2**, 177, 1923. Polanyi und Weissenberg, ZS. f. Phys. **9**, 123, 1922 und **10**, 44, 1922. Ettisch, Polanyi und Weissenberg, ZS. f. Phys. **7**, 181, 1921 (Drähte). Mark und Weissenberg, ZS. f. Phys. **14**, 328, 1923 und **16**, 314, 1923 (Walzbleche). Weissenberg, Ann. d. Phys. **69**, 409, 1922. Wever, ZS. f. Phys. **28**, 69, 1924; Mitt. d. Eisenforsch. Inst. **5**, 69, 1924.

in die Walzrichtung ein. Diese Einstellung ist nicht ganz exakt: In flächenzentriert-kubischen Metallen liegt z. B. parallel zur Walzrichtung mit einer Streuung von 8^0 die Richtung $[11\bar{2}]$, parallel zur Querrichtung $[\bar{1}11]$ und solche Richtungen, welche in der $(11\bar{2})$-Ebene liegen und mit $[\bar{1}11]$ einen Winkel $\leqq 35^0$ einschließen[1]). Parallel zur Foliennormale liegt $[1\bar{1}0]$ und solche Richtungen, welche in der $(11\bar{2})$-Ebene liegen und mit $[1\bar{1}0]$ einen Winkel $\leqq 35^0$ bilden.

Beide Arten von Deformationsstrukturen lassen sich nun unter einem einheitlichen Gesichtspunkt betrachten, und es läßt sich insbesondere nachweisen, daß die Walzstruktur als Sonderfall aus der Dehnungsstruktur hervorgeht.

Denkt man sich einen Kristall um eine kristallographische Richtung $\mathfrak{B}$ als Achse rotierend, so liefern die Netzebenen in den verschiedenen Stellungen des Kristalles das gleiche Röntgenbild wie ein Haufwerk von Kristallen, bei denen immer die kristallographischen Richtungen $\mathfrak{B}$ parallel zueinander verlaufen (Faserstruktur mit Richtung $\mathfrak{B}$ als Faserachse).

Denkt man sich die Drehung eines Kristalles um die kristallographische Richtung $\mathfrak{B}$ nicht um 360^0, sondern nur um den α-ten Bruchteil von 360^0 ausgeführt, so erhält man ein Röntgenbild, wie bei einer Walzstruktur mit Richtung $\mathfrak{B}$ als Walzrichtung. Der zulässige Drehbereich $\Delta\psi = \alpha \cdot 360$ ist gleich dem maximalen Winkel der Streuung der zur Walzebene parallelen Netzebene. Ist $\Delta\psi$ von der Größenordnung der Divergenz der Primärstrahlung, so erhält man als Grenzfall das Interferenzbild eines einzigen Kristalles[2]) bzw. eines Haufwerkes völlig gleich angeordneter Kristalle.

Die Walzstruktur wird also auf die Dehnungsstruktur (Faserstruktur) dadurch zurückgeführt, daß bei dem gedachten Vorgang der Rotation eines einzelnen Kristalles der Drehungsbereich auf ein gewisses Intervall beschränkt wird. Um den inneren Zusammenhang zwischen Walzstruktur und Faserstruktur zum Ausdruck zu bringen, hat der Verfasser[3]) kürzlich für die erstere Struktur die Bezeichnung „beschränkte Faserstruktur" vorgeschlagen. Die Faserstruktur im eigentlichen Sinne des Wortes, wie sie bei der Dehnung und bei der elektrolytischen Abscheidung[4]) von

[1]) Gleichwertige Lagen ergeben sich durch Vertauschung der Vorzeichen: z. B. $[11\bar{2}]$ Walzrichtung, $[\bar{1}11]$ Querrichtung, $[1\bar{1}0]$ Foliennormale.

[2]) Das graphische Auswertungsverfahren kann daher auch zur Bestimmung der Orientierung von Einkristallen Verwendung finden.

[3]) ZS. f. Metallkunde **16**, 181, 1924.

[4]) Glocker und Kaupp, ZS. f. Phys. **24**, 121, 1924.

Metallen auftritt, wird dann zweckmäßig als „totale Faserstruktur" bezeichnet.

Aus dieser Betrachtungsweise folgt, daß sämtliche bei der Durchstrahlung eines Walzbleches mit der kristallographischen Richtung $\mathfrak{B}$ als Walzrichtung auftretenden Interferenzflecken sich in das Schema eines gewöhnlichen Faserdiagramms mit $\mathfrak{B}$ als Faserachse einfügen müssen. Aber nicht alle Flecken dieses Schemas sind auf dem Bilde sichtbar, da ja in jeder zur Walzrichtung senkrechten Richtung, nicht wie bei der totalen Faserstruktur, alle als Normalen auf $\mathfrak{B}$ möglichen kristallographischen Richtungen vorkommen.

Der Umstand, daß je nach der Stellung des Walzbleches zum Röntgenstrahlenbündel immer nur ein Teil der Interferenzflecken der entsprechenden „totalen Faserstruktur" auftreten, läßt sich benutzen, um auf graphischem Wege aus einer einzigen Aufnahme, von der nur verlangt ist, daß die Durchstrahlung senkrecht zur Walzrichtung erfolgt, die kristallographische Indizierung der die Walzstruktur kennzeichnenden drei Richtungen (Walzrichtung, Foliennormale und der auf beiden senkrechten Querrichtung) zu ermitteln. Dieses Verfahren bedeutet eine wesentliche Erleichterung der Auswertung von Walzstrukturbildern, da zu den bisher geübten Bestimmungsmethoden stets mehrere Aufnahmen mit verschiedenen Durchstrahlungsrichtungen erforderlich waren. Wesentlich für die erfolgreiche Anwendung des graphischen Verfahrens ist das Auftreten möglichst vieler Interferenzflecken. Es ist für die Eindeutigkeit der Bestimmung erforderlich, außer den Oktaeder- und Würfelpunkten Interferenzen der Dodekaeder- und möglicht auch der (113)-Ebenen auf dem Bilde zur Verfügung zu haben. Dies ist auf Aufnahmen mit den bisher üblichen langwelligen Strahlungen (Eisen- bzw. Kupfereigenstrahlung) nicht der Fall, wohl aber bei Verwendung der kurzwelligeren Silberstrahlung, die auch noch in anderer Hinsicht Vorteile für die Auswertung der Diagramme bietet[1]).

Bei der Deutung eines Walzstrukturbildes ist zunächst die kristallographische Indizierung der Walzrichtung zu bestimmen. Dies kann in der früher[2]) mitgeteilten Weise erfolgen oder am einfachsten dadurch, daß man ein für allemal für die wichtigsten kristallographischen Richtungen als Faserachsen das Schema der bei einer totalen Faserstruktur

[1]) G. ocker und Kaupp, ZS. f. Phys. **24**, 128, 1924.
[2]) Glocker und Kaupp, ebenda S. 127, 1924.

auftretenden Punkte berechnet und tabellarisch zusammenstellt. Man hat dann nur nachzusehen, in welches Schema die auf dem Bild sich findende Punktgruppierung hineinpaßt, wobei nicht alle Punkte des Schemas auf dem Bilde vorkommen müssen.

In Tabelle 1 ist ein solches Schema dargestellt für den Fall, daß die Faserachse eine [112]-Richtung ist. Der Winkel ϱ ist der Winkel zwischen Faserachse und Netzebenennormale, δ ist der Winkel zwischen dem Interferenzpunkt auf der Platte und der zur Faserachse parallelen Symmetrielinie des Bildes. Während Spalte 1 für jedes kubische Raumgitter gültig ist, gelten die Werte der Spalte 2 und 3 nur für die angegebene Gitterkonstante und Wellenlänge. Für kurzwellige Strahlen ist angenähert

$$\delta = \varrho.$$

Die genaue Beziehung lautet[1])

$$\cos\delta = \frac{\cos\varrho}{\cos\gamma}, \qquad (1)$$

wobei γ der Reflexionswinkel (gleitender Winkel) der betreffenden Netzebene ist.

Tabelle 1.

Faserachse [112]		Silber $a = 4{,}06 \cdot 10^{-8}$ cm	
Netzebenengruppe	ϱ	δ für $\lambda = 0{,}56$ Å	δ für $\lambda = 1{,}54$ Å
(111)	19°30′	18°	3°
($\bar{1}$11) und (1$\bar{1}$1)	61 53	61	60
(11$\bar{1}$)	90	90	90
(001)	35 17	34	28
(010) und (100)	65 54	65	63
(011) und (101)	30	28	—
(110)	54 44	54	47
(0$\bar{1}$1) und ($\bar{1}$01)	73 13	73	70
(1$\bar{1}$0)	90	90	90
(113)	10 02	—[2])	—[2])
(131), (311), (113), (11$\bar{3}$)	42 23	41	18
(113), ($\bar{1}$31) und (3$\bar{1}$1)	60 30	60	51
($\bar{1}$31) und (31$\bar{1}$)	75 45	75	72
($\bar{1}$31) und ($\bar{3}$11)	90	90	90

[1]) Polanyi, ZS. f. Phys. **7**, 162, 1921.

[2]) Diese Maxima sind für die betreffenden Wellenlängen nach Gleichung (1) unmöglich.

Gemäß der Tabelle 1 hat man bei einer Aufnahme senkrecht zur Faserachse auf der zur Strahlrichtung senkrecht gestellten photographischen Platte die in Fig. 1 mit Kreisen berechneten Interferenzpunkte zu erwarten.

Bei senkrechter Durchstrahlung eines stark gewalzten Silberbleches (Walzgrad 97 Proz., Dicke 0,14 mm) finden sich nur die in Fig. 1 schraffiert gezeichneten Punkte vor, Fig. 2[1]).

Der Gang des Auswertungsverfahrens besteht nun darin, bei einer Drehung eines Silberkristalles um die Richtung [112] die Reflexionswinkel eines senkrecht zur Drehachse auftreffenden Röntgenstrahlen-

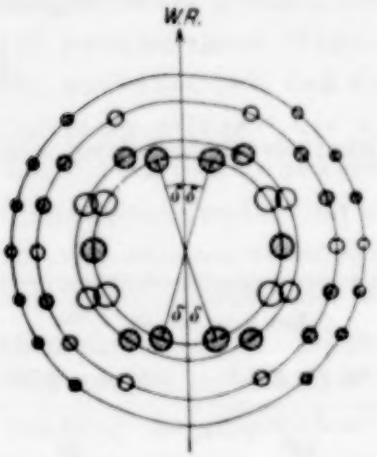


Fig. 1.

Fig. 2.

bündels an den verschiedenen Netzebenen als Funktion des Drehwinkels ψ darzustellen. Es bedeutet eine Vereinfachung der Rechnung, wenn der Kristall als feststehend und das Strahlenbündel als rotierend angenommen wird. Alle zur Richtung [112] senkrechten Richtungen, d. h. alle möglichen Lagen des Röntgenstrahlenbündels, sind eindeutig festgelegt, sobald die Anfangsrichtung $\psi = 0^0$ einer der Normalen auf [112] zugeordnet ist. Zweckmäßigerweise wird hierzu eine kristallographische Richtung mit einfachen Indizes gewählt. Im folgenden ist mit $\psi = 0^0$ die Richtung $[\bar{1}\bar{1}1]$ bezeichnet (Fig. 3).

---

[1]) Die Maxima auf den äußeren Ringen sind bei der Reproduktion leider verloren gegangen.

Sind ξ, η, ζ die Richtungskosinus des Primärstrahles, so werden sämtliche mögliche Richtungen desselben aus folgenden drei Gleichungen durch Veränderung von ψ erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\xi}{\sqrt{6}} + \frac{\eta}{\sqrt{6}} + 2\frac{\zeta}{\sqrt{6}} &= 0, \\ -\frac{\xi}{\sqrt{3}} - \frac{\eta}{\sqrt{3}} + \frac{\zeta}{\sqrt{3}} &= \cos\psi. \\ \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Hieraus ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \xi &= -\frac{\cos\psi}{\sqrt{3}} - \frac{\sin\psi}{\sqrt{2}}, \\ \eta &= -\frac{\cos\psi}{\sqrt{3}} + \frac{\sin\psi}{\sqrt{2}}, \\ \zeta &= \frac{\cos\psi}{\sqrt{3}}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die verschiedenen Werte des Reflexionswinkels (gleitenden Winkels) φ der Netzebene mit den Indizes h_1, h_2, h_3 bei der Drehung des Primärstrahles um den Winkel ψ berechnet sich sodann aus der Beziehung

$$\sin\varphi = \frac{\xi h_1 + \eta h_2 + \zeta h_3}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} \tag{4}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} \left\{ -h_1\left(\frac{\cos\psi}{\sqrt{3}} + \frac{\sin\psi}{\sqrt{2}}\right) - h_2\left(\frac{\cos\psi}{\sqrt{3}} - \frac{\sin\psi}{\sqrt{2}}\right) + h_3\frac{\cos\psi}{\sqrt{3}} \right\} \tag{5}$$

Die in Fig. 4 a, b, c, d für die wichtigsten Netzebenen dargestellten Kurven $\varphi = f(\psi)$ sollen fortan kurz als „Drehkurven" bezeichnet werden. Wie Gl. (5) zeigt, gelten sie für jedes kubische Raumgitter. Die eingezeichneten horizontalen Linien dagegen haben nur für Silber und für bestimmte Wellenlängen Gültigkeit (A: $\lambda = 0{,}56$ Å und B: $\lambda = 1{,}54$ Å). Der Abstand von der Abszissenachse φ_0 ergibt sich für jede Netzebenenschar (Gitterkonstante d) aus der Grundgleichung

$$\lambda = 2d\sin\varphi_0. \tag{6}$$

Die Schnittpunkte dieser Horizontalen mit den Drehkurven liefern die-

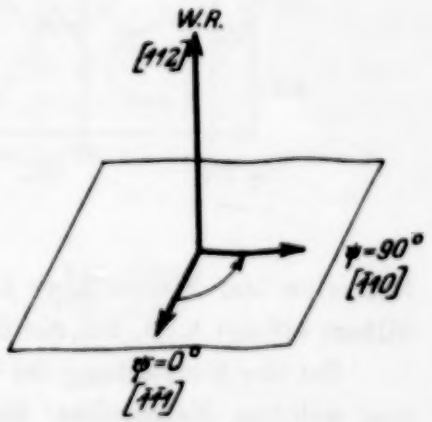


Fig. 3.

jenigen Richtungen des Primärstrahles, bei denen eine Reflexion der betreffenden Netzebene bei der angewandten Wellenlänge möglich ist.

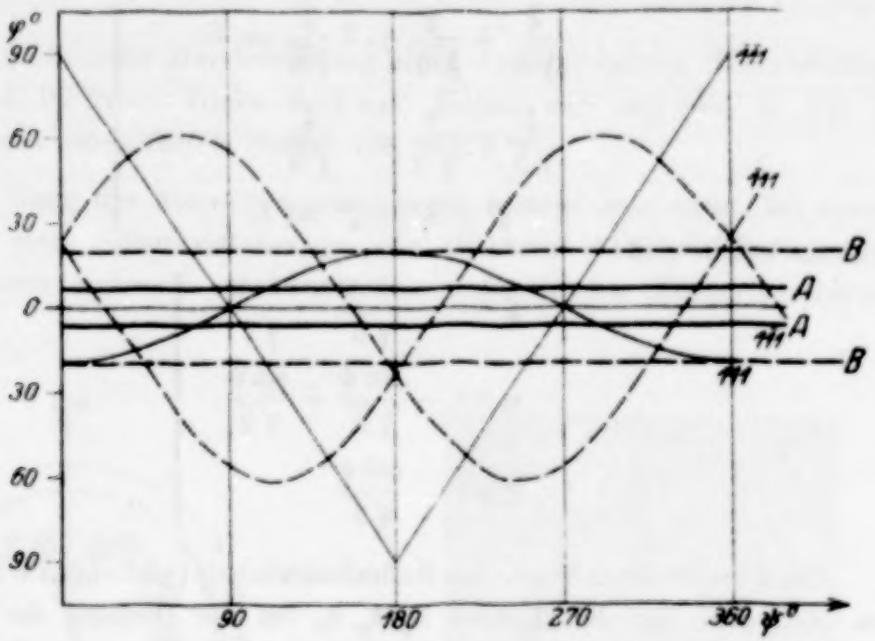


Fig. 4 a.

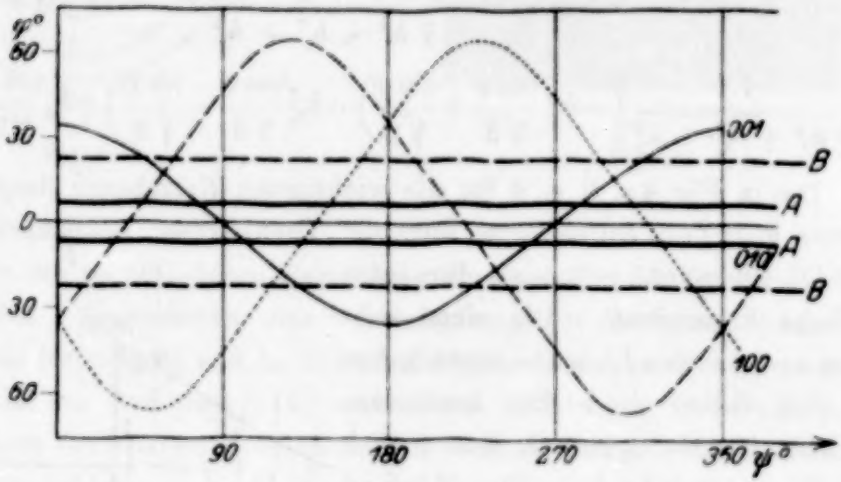


Fig. 4 b.

Reflexion der Wellenlänge $\lambda = 0{,}56$ Å an der Würfelebene (001) des Silbers erfolgt z. B. für die Strahlrichtungen $\psi = 78^0, 102^0, 258^0, 282^0$.

Bei der Auswertung des Walzstrukturbildes ist zunächst festzustellen, von welchen Netzebenen die einzelnen Interferenzpunkte (schraffierte Punkte der Fig. 1) herrühren können. Sodann sind mit Hilfe der

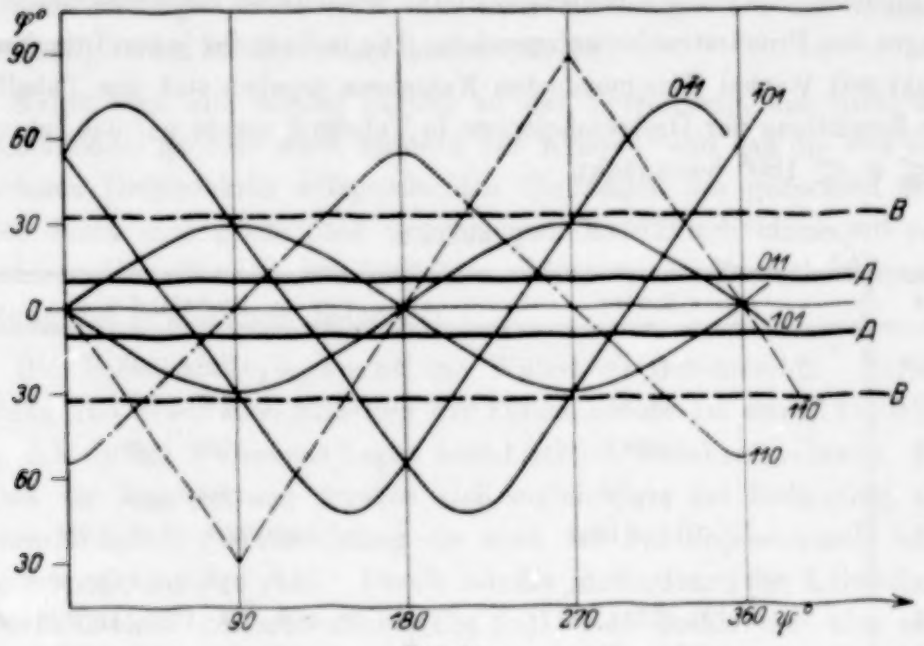


Fig. 4c.

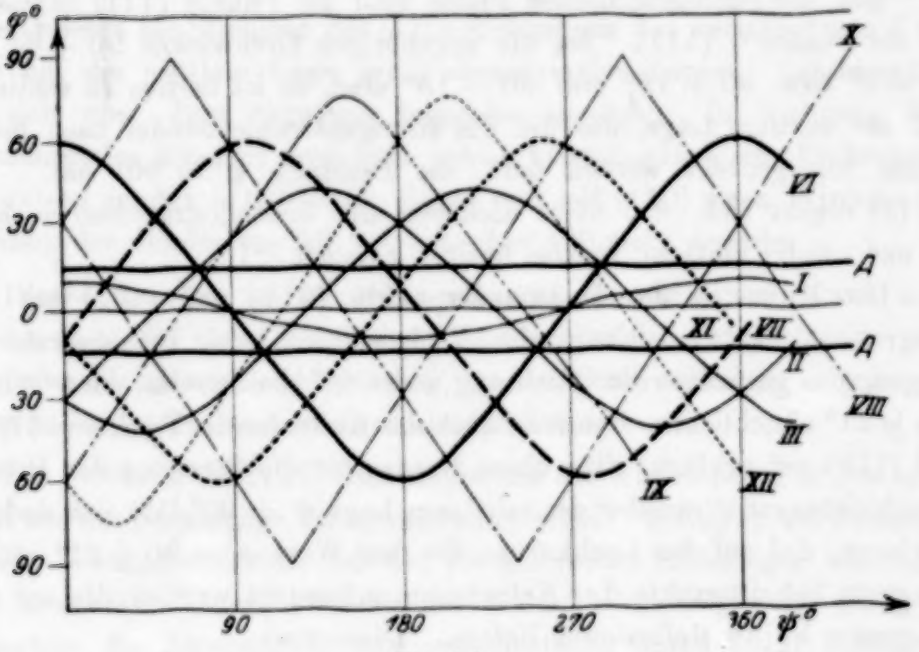


Fig. 4d.

I. (113)
II. (131)
III. (311)
IV. = — III. ($\bar{1}$13)
V. = — II. (1$\bar{1}$3)
VI. (11$\bar{3}$)
VII. ($\bar{1}$31)
VIII. ($\bar{1}$3$\bar{1}$)
IX. (13$\bar{1}$)
X. ($\bar{3}$11)
XI. (3$\bar{1}$1)
XII. (31$\bar{1}$)

Drehkurven die für die Reflexion dieser Netzebenen erforderlichen Richtungen des Primärstrahles aufzusuchen. Die Indizes der jedem Interferenzpunkt mit Winkel ϑ zugeordneten Netzebene ergeben sich aus Tabelle 1. Die Ermittlung der Drehwinkelwerte in Tabelle 2 wurde auf das Intervall $0 \leqq \psi < 180^0$ beschränkt.

Tabelle 2.

ϑ	Indizes	Drehwinkel ψ
18^0	(111)	72^0, 108^0
90	$(1\bar{1}1)$	84^0, 96^0
34	(001)	78^0, 102^0
54	(110)	75^0, 105^0
73	$(0\bar{1}1)$, $(\bar{1}01)$	48^0, 69^0, 111^0, 132^0
41	(131), (311), $(\bar{1}13)$, $(1\bar{1}3)$	28^0, 75^0, 105^0, 150^0
60	$(11\bar{3})$, (131), $(3\bar{1}1)$	6^0, 30^0, 75^0, 105^0, 150^0, 175^0
76	$(13\bar{1})$, $(31\bar{1})$	45^0, 78^0, 102^0, 132^0

Auf der photographischen Platte sind die Punkte $(\bar{1}\bar{1}1)$ intensiver als die Punkte[1]) (111). Da die zugehörigen Drehwinkel $90 + 6^0$ und $90 - 6^0$ bzw. $90 + 18^0$ und $90 - 18^0$ sind, so ist daraus zu schließen, daß die mittlere Lage, um die das Röntgenstrahlenbündel nach beiden Seiten hin gedreht werden darf, die Richtung $\psi = 90^0$ hat. Aus Gl. (3) ergibt sich, daß diese Richtung eine kristallographisch wichtige ist und relativ einfache Indizes besitzt, nämlich $[\bar{1}10]$.

Das Auftreten der Dodekaederpunkte $(0\bar{1}1)$ und $(\bar{1}01)$ auf dem Diagramm (Fig. 1) verlangt das Vorhandensein von Primärstrahlrichtungen, die gegenüber der Richtung $\psi = 90^0$ beiderseits einen Winkel von je 21^0 einschließen. Damit ist auch das Auftreten der Punkte (131) usf. und $(11\bar{3})$ usf. erklärt. Eine obere Grenze für die Streuung der Primärstrahlrichtungen gegenüber der mittleren Lage $\psi = 90^0$ läßt sich dadurch gewinnen, daß auf den Drehkurven die dem Wert $\psi = 90 \pm 21^0$ nächstgelegenen Schnittpunkte der Netzebenen aufgesucht werden, die auf dem Diagramm keine Reflexionen liefern. Diese sind

Oktaeder	90 ± 60^0
Würfel	90 ± 42
Dodekaeder	90 ± 66
(113)-Ebenen	90 ± 45

[1]) Auf den Aufnahmen von Mark und Weissenberg fehlen die (111) Punkte; der Grund ist aus Fig. 4a sofort zu ersehen (B: $\lambda = 1{,}54$ Å).

Der zulässige Drehbereich der Strahlrichtungen um die mittlere Lage [$\bar{1}10$] herum ist also sicher kleiner als 42°.

Kehrt man nun wieder zurück zu der Vorstellung, daß nicht das Strahlenbündel gedreht wird, sondern der Kristall, und daß die den verschiedenen Drehwinkeln entsprechenden Stellungen des gedachten Kristalles durch eine große Zahl verschiedener Kristallindividuen mit verschiedener Orientierung verwirklicht werden, so ergibt sich folgende Deutung des gewonnenen Befundes:

Die Folie wurde senkrecht zur Walzebene durchstrahlt. Strahlrichtung und damit auch Richtung der Foliennormale ist eine [$\bar{1}10$]-Richtung, d. h. in der Walzebene liegen ausschließlich Dodekaederebenen. Die Indizes der Querrichtung ergeben sich sogleich aus der Bedingung, daß sie sowohl auf der Walzrichtung als auch auf der Foliennormale senkrecht ist; sie lauten [$\bar{1}\bar{1}1$]. Damit ist die ideale Lage der Kristalle in einem Walzblech gekennzeichnet (Fig. 5a). Nun finden sich aber auch eine große Zahl von Kristallen, die sich noch nicht völlig in diese ideale Lage eingestellt haben. Streuung der Primärstrahlrichtungen bedeutet nichts anderes als Streuung der [$\bar{1}10$]-Richtungen der verschiedenen Kristalle um die mittlere Lage der Foliennormalen herum. Zahlenmäßig läßt sich über diese Streuung folgendes aussagen: In Richtung der Foliennormalen kommen auch noch solche kristallographische Richtungen vor, welche in der (112)-Ebene liegen und mit [$\bar{1}10$] einen Winkel einschließen, der mindestens 21° beträgt, aber 42° nicht erreicht.

Dieses Resultat ist identisch mit dem Ergebnis von Mark und Weissenberg[1]), deren Bestimmung auf zahlreiche Aufnahmen in verschiedenen Richtungen sich gründet; für den Streuwinkel ist angegeben, daß er mehr als 30° und weniger als 40° beträgt.

Die Streuung der (112) Richtungen um die Walzrichtung ergibt sich direkt aus der Bogenlänge der Interferenzstreifen (Polanyi). Abweichend von der Dehnungsstruktur, bei der die gestreuten Richtungen innerhalb eines Kreiskegels liegen, kann bei der Walzstruktur wegen der geringen Symmetrie die Streuung in den verschiedenen durch [112] hindurchgelegten Ebenen verschieden sein. Da γ etwa 10° ist, liefert die Aufnahme die Streuung in einer zur Aufnahmerichtung nahezu senkrechten Ebene[2]).

---

[1]) l. c.

[2]) Polanyi, ZS. f. Phys. 7, 172, 1921, Fig. 13.

In einem Punkte ist das mitgeteilte Resultat noch zu ergänzen. Beim Aufsuchen der Schnittpunkte der Drehkurven mit den Horizontalen (Fig. 4) erhält man eine zweite Reihe von Werten, die sich von den Winkeln ψ in Tabelle 2 um 180^0 unterscheiden.

Als Einfallsrichtung des Primärstrahles ergibt sich nunmehr $\psi = 270^0$. Die kristallographischen Indizes dieser Richtung lauten $[1\bar{1}0]$. Da bei der Aufnahme die Folieebene senkrecht durchstrahlt wurde, so sind also der Foliennormale die Indizes $[1\bar{1}0]$ zuzuschreiben. Die zugehörige Lage des Kristalles ist durch Angabe der Richtung der Würfelkanten in Fig. 5b gezeichnet. Wie ein Vergleich der Fig. 5a und 5b zeigt, ist die neu erhaltene Lage spiegelbildlich gleich zu der früher gefundenen, wobei als Spiegelebene die Ebene durch Walzrichtung und Foliennormale wirksam ist. Auch dieser Befund deckt sich mit den von Mark und Weissenberg aus ihrer Aufnahmeserie gezogenen Schlüssen.

Zur Kontrolle wurde eine zweite, zur Walzrichtung senkrechte Aufnahme angefertigt, bei der die Folie streifend unter einem sehr kleinen Winkel von dem Primärstrahl getroffen wurde, so daß Strahlrichtung und Querrichtung nahezu übereinstimmen.

Auf der photographischen Platte (Fig. 16) fanden sich folgende Punkte vor:

Oktaeder	$\delta = 59^0$
Würfel	$\delta = -$
Dodekaeder	$\delta = 30$ und $\delta = 90^0$
(113)-Ebenen	$\delta = 60$

In gleicher Weise wie früher ergibt sich als Faserachse die Richtung [112]. Nach dem Schema in Tabelle 1 sind für die auf der photographischen Platte auftretenden Interferenzflecken folgende Netzebenen als reflektierend in Betracht zu ziehen:

Tabelle 3.

δ	Indizes	Drehwinkel ψ
59^0	$\{(\bar{1}11)\ (1\bar{1}1)\}$	0 ± 18^0, 0 ± 30^0
30	$\{(011)\ (101)\}$	0 ± 20^0
90	$(1\bar{1}0)$	0 ± 10^0
60	$\{(11\bar{3})\ (\bar{1}31)\ (3\bar{1}1)\}$	0 ± 6^0, 0 ± 30^0, 0 ± 75^0

Aus der Tabelle 3 ist zu entnehmen, daß der Strahlrichtung der Winkel $\psi = 0$ zuzuordnen ist; $\psi = 0$ entspricht nach Fig. 3 der Richtung $[\bar{1}\,\bar{1}1]$.

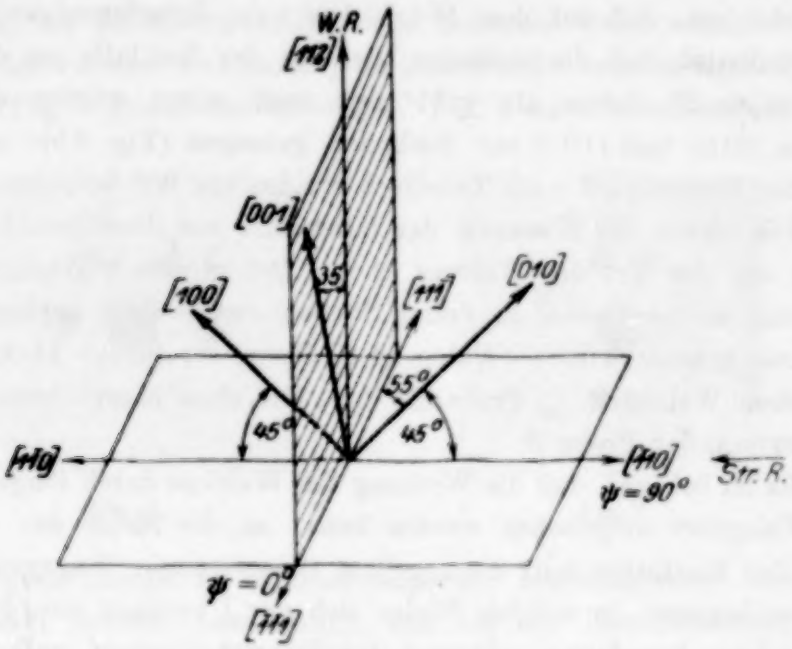


Fig. 5 a.

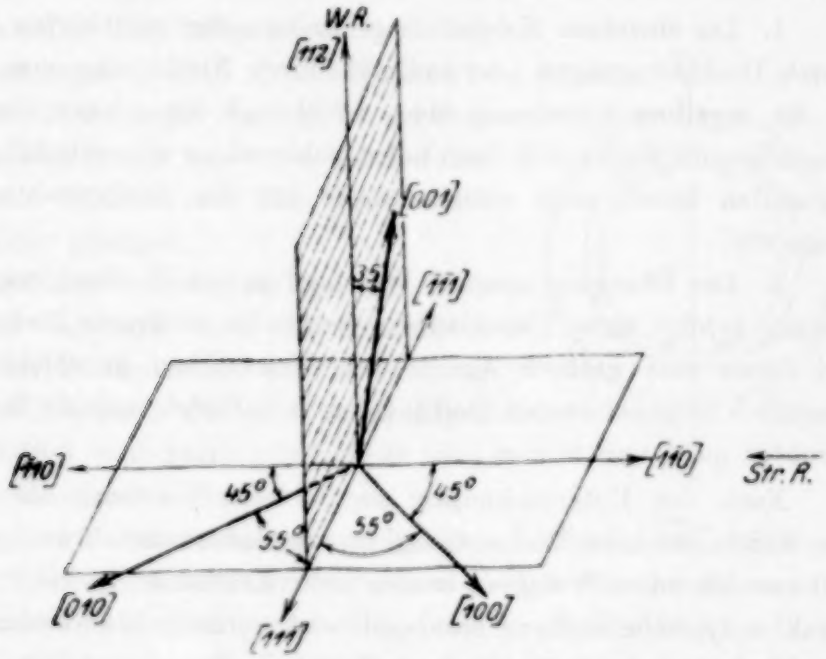


Fig. 5 b.

Da Strahlrichtung und Querrichtung bei der Aufnahme zueinander parallel waren, so lauten die Indizes der Querrichtung ebenfalls $[\bar{1}\,\bar{1}1]$,

im Einklang mit der früheren Bestimmung. Foliennormale ist dann wieder die [110]-Richtung.

Zur Bestimmung der Streuung geht man am einfachsten von der Tatsache aus, daß auf dem Würfelring kein Interferenzpunkt auftritt. Dies bedeutet, daß die zulässige Drehung der Kristalle um die mittlere Lage $\psi = 0^0$ kleiner als $\pm 31^0$ sein muß; sonst würden die Würfelebenen (010) und (100) zur Reflexion gelangen (Fig. 4b); andererseits muß der Streuwinkel nach Tabelle 3 mindestens 20^0 betragen.

Die Größe der Streuung der Kristallite um die ideale Lage herum hängt von der Art des Walzens ab[1]). Bei gleichem Walzgrad ist die Streuung kleiner, wenn in vielen Stichen mit jeweils geringer Dickenabnahme gewalzt wird. (Walzgrad 97 Proz., Probe A: Dickenabnahme bei jedem Walzstich $^1/_9$, Probe B: $^1/_5$.) Die eben besprochene Aufnahme stammt von der Probe B.

Es ist bekannt, daß die Wirkung des Walzens durch längeres Glühen des Walzgutes aufgehoben werden kann; an die Stelle der gerichteten Lage der Kristallite tritt die regellose Orientierung. Dagegen ist nichts darüber bekannt, in welcher Weise sich der Übergang von der einen in die andere Anordnung während der Rekristallisation vollzieht. Von vornherein sind zwei Möglichkeiten denkbar:

1. Die einzelnen Kristallite gehen von der gerichteten Lage direkt durch Drehbewegungen oder indirekt durch Neubildung von Kristalliten in die regellose Anordnung über. Während der ganzen Dauer der Rekristallisation finden sich dann neben zahlreichen unregelmäßig gelagerten Kristallen immer noch einige in der für die Walzstruktur typischen Lage vor.

2. Der Übergang aus der Walzlage in den Zustand regelloser Verteilung erfolgt unter Durchlaufen eines oder mehrerer Zwischenstadien, bei denen eine größere Anzahl von Kristalliten in solchen kristallographisch ausgezeichneten Stellungen sich befindet, wie sie bei der Walzstruktur nicht vorkommen.

Nach den Untersuchungen von Wever[2]) erfolgt die Einrenkung der Kristallite beim Walzvorgang derart, daß zunächst wenige und dann mit zunehmendem Walzgrad immer mehr Kristallite in die für die Walzstruktur typische Stellung hineingebracht werden. Eine andere, kristallographisch ausgezeichnete Stellung tritt als Zwischenstadium nicht auf;

---

[1]) Vgl. Mark und Weissenberg, ZS. f. Phys. **16**, 314, 1923.
[2]) ZS. f. Phys. **28**, 69, 1924.

die Walzlage ist schon bei geringen Walzgraden angedeutet und tritt bei weiterem Walzen auf dem Diagramm immer deutlicher hervor.

Aus Analogiegründen wird man zunächst vermuten, daß die Entorientierung bei der Rekristallisation in ähnlicher Weise verläuft. Eine von Nishikawa und Asahara[1]) im Jahre 1920 veröffentlichte Silberaufnahme (Fig. 6 gewalztes Silberblech, Fig. 7 dasselbe Silberblech nach

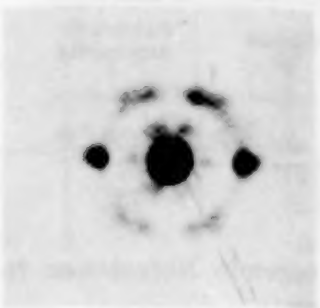


Fig. 6.

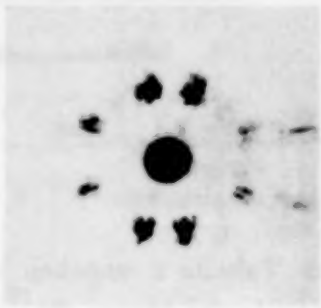


Fig. 7.

mehrwöchigem Lagern bei Zimmertemperatur rekristallisiert) veranlaßte den Verfasser zu der Anschauung, daß bei der Entorientierung beim Rekristallisationsvorgang eine oder mehrere neue ausgezeichnete kristallographische Lagen entstehen. Die Bilder von Nishikawa und Asahara wurden mit heterogener Strahlung aufgenommen zu einer Zeit, als die Polanyische Faserstrukturtheorie noch nicht bekannt war. Nishikawa und Asahara haben daher auch keinerlei Schlüsse aus der Verschiedenheit der Bilder gezogen.

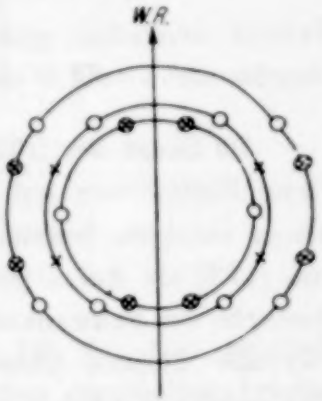


Fig. 8.

Die einzelnen Interferenzringe sind nach innen scharf begrenzt, weil die heterogene Strahlung der Röntgenröhre beim Durchgang durch das Silberblech auf der kurzwelligen Seite von 0,49 A sehr stark geschwächt wird. Das Auftreten dieser scharfen Grenze macht es möglich, auch mit inhomogener Strahlung aufgenommene Röntgendiagramme theoretisch auszuwerten, sofern die betreffenden Elemente im Spektralgebiet der Strahlung eine Absorptionsbandkante besitzen.

Ein Verzeichnis der auf den Platten sichtbaren Interferenzflecken enthält Tabelle 4 und die schematische Zeichnung Fig. 8.

---

[1]) Phys. Rev. **15**, 38, 1920.

Beide Bilder passen in das Schema der Tabelle 1 und lassen erkennen, daß eine „beschränkte Faserstruktur" mit [112] als Faserachse in beiden Fällen vorliegt. Ein Vergleich der Tabelle 4 und der Tabelle 2 zeigt, daß das Walzbild auf die gleiche Kristallanordnung führt wie die früher diskutierten Aufnahmen. Dagegen liefert das Rekristallisationsbild wesentlich Neues.

Tabelle 4.

Netzebenengruppe	Walzbild δ	Rekristallisationsbild δ
Oktaeder	20° und 90°	19°
Würfel	37°	67
Dodekaeder [1])	—	73

Aus Tabelle 1 ergeben sich als erzeugende Netzebenen für die auf der Platte beobachteten Punkte folgende Ebenen:

Tabelle 5.

δ	Indizes	Drehwinkel ψ
19°	(111)	90 ± 18^0
67	$\left\{\begin{matrix}(100)\\(010)\end{matrix}\right\}$	31°, 47°, 133°, 149°
73	$\left\{\begin{matrix}(0\bar{1}1)\\(\bar{1}01)\end{matrix}\right\}$	48°, 69°, 111°, 132°

Im Sinne der früher entwickelten Anschauung kann man sich sämtliche Reflexionen auf der Platte dadurch entstanden denken, daß um einen einzigen feststehenden Kristall herum das Primärstrahlenbündel um [112] als Achse gedreht wird. Zur näheren Ermittlung der Winkelbereiche der Schwenkung des Strahlenbündels wird aus den Drehkurven [2]) für alle übrigen Oktaeder-, Würfel- und Dodekaederebenen ermittelt, für welche Winkel ψ sie in reflexionsfähige Stellungen gelangen.

[1]) Daß die Dodekaederpunkte für $\delta = 73^0$ auf dem Walzbild fehlen, auf dem Rekristallisationsbild dagegen deutlich auftreten, ist damit zu erklären, daß bei der Walzlage $\Delta\psi = +15^0$ und -21^0, bei der Rekristallisationslage $\Delta\psi = +10^0$ und -10^0 ist; im letzteren Falle können die Ebenen schon bei geringerer Streuung der Kristalle um die ideale Lage herum zur Reflexion gelangen. Die Zahl der Kristalle mit großer Streuung ist sicher kleiner als die mit geringen Abweichungen von der idealen Lage.

[2]) In der Fig. 4 müßten eigentlich für die Aufnahmen von Nishikawa und Asahara zwei Horizontalen mit etwas größerem Abstand als A eingezeichnet werden. Der Unterschied ist für die Auswertung praktisch ohne Belang.

In Fig. 9 sind mit Strichen nach oben die Drehwinkel der auf dem Bild vorkommenden Netzebenen, mit Strichen nach unten die aller übrigen Netzebenen bezeichnet. Es kann der Fall eintreten, daß ein Interferenzpunkt zwei verschiedenen Ebenen seine Entstehung verdanken kann, wie z. B. der Würfelpunkt $\delta = 67^0$; erzeugende Ebene ist entweder (100) oder (010) oder beide zusammen. Solche Ebenen sind in Fig. 9 mit punktierten Strichen bezeichnet.

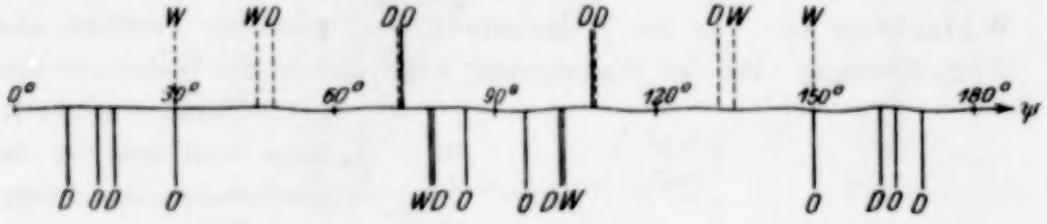


Fig. 9.

Aus Fig. 9 ergeben sich als zulässige und zur Erklärung sämtlicher in Tabelle 5 verzeichneten Punkte ausreichende Schwenkungsbereiche des Strahlenbündels [1])

$\psi = 47$ bis 72^0, $\psi = 108$ bis 133^0, $\psi = 227$ bis 252^0, $\psi = 288$ bis 313^0.

Die mittlere Lage dieser Schwenkungsbereiche ist etwa

60^0 120^0 240^0 300^0.

Man wird zunächst untersuchen, ob niedrig indizierte kristallographische Richtungen in der Nachbarschaft dieser Winkelwerte auftreten.

Man findet, daß den Winkeln

$\psi = 58^1/_2{}^0$ die Richtung $[\bar{3}11]$
$\psi = 121^1/_2$ „ „ $[1\bar{3}\bar{1}]$
$\psi = 238^1/_2$ „ „ $[3\bar{1}\bar{1}]$
$\psi = 301^1/_2$ „ „ $[\bar{1}31]$

entspricht.

Man wird daher als mittlere Lage (Fig. 10) der vier möglichen Schwenkungsbereiche des Primärstrahles die eben ermittelten kristallographischen Richtungen annehmen und findet dann als Umfang des Schwenkungsbereiches aus den Drehwinkeln der nächstgelegenen Schnittpunkte der nicht reflektierenden Ebenen in Fig. 9 $\Delta\psi$ höchstens $= \pm 20^0$. Aus der Tatsache, daß die Würfelebene für $\psi = 45^0$ und die Oktaederebene für $\psi = 72^0$ reflektieren kann, folgt andererseits, daß $\Delta\psi$ mindestens 14^0 ist.

[1]) Die Fortsetzung der Geraden von 180 bis 360^0 liefert die Wiederholung der Lagen für 0 bis 180^0.

Überträgt man diese Vorstellungen auf den Fall, daß die Reflexionspunkte auf der photographischen Platte von sehr vielen verschieden orientierten Kristallen herrühren, welche von einem einzigen Strahlenbündel durchsetzt werden, so bedeutet das gewonnene Resultat, daß bei dem in Rekristallisation befindlichen Silberblech vier ausgezeichnete Kristallagen auftreten, die das gemeinsame Kennzeichen besitzen, daß eine (113)-Ebene in der Walzebene liegt, da bei der Aufnahme die Strahlrichtung senkrecht zur Walzebene war. In der Walzrichtung liegt, wie oben erwähnt, eine [112]-Richtung. Bei der Walzstruktur hatte sich in die Walzebene eine (011)-Ebene eingestellt; diese wird nun bei der Rekristallisation ersetzt durch die nächstfolgende, weniger dicht besetzte (113)-Ebene.

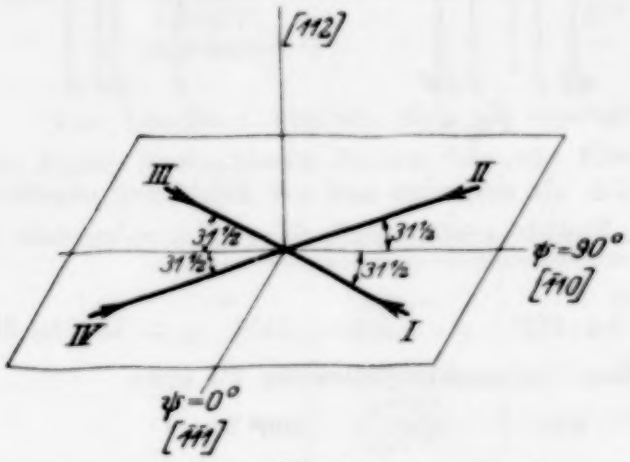


Fig. 10.

Bei der Rekristallisationsstruktur des Silbers kommen in Richtung der Foliennormale [113] Richtungen vor oder unter Berücksichtigung der gefundenen Streuung solche Richtungen, welche in der (112)-Ebene liegen und mit den eben genannten Richtungen einen Winkel von mindestens 14° und höchstens 20° einschließen.

Zwei der vier verschiedenen Kristallagen sind in Fig. 11a und 11b durch Angabe der Würfelkanten dargestellt. Die beiden anderen Lagen ergeben sich hieraus durch Spiegelung an der Ebene durch Walzrichtung und Foliennormale. Man kann sich diese vier Lagen aus der Walzstruktur (Fig. 5 a und b) dadurch entstanden denken, daß die in der Walzebene liegende Würfelkante unter Beibehaltung ihres Winkels gegenüber der Walzrichtung sowohl nach vorn als auch nach hinten aus der Walzebene heraustritt. In Fig. 12 bedeuten A und B die Stellungen der Würfelkante im Walzblech, wenn man von oben in der Walzrichtung auf die Folie hinblickt, während die bei der Rekristallisation eingenommenen Lagen mit A' und A'' bzw. B' und B'' bezeichnet sind. Die beiden zueinander senkrechten Symmetrieebenen der Walzlage sind somit auch bei der Rekristallisationslage vorhanden.

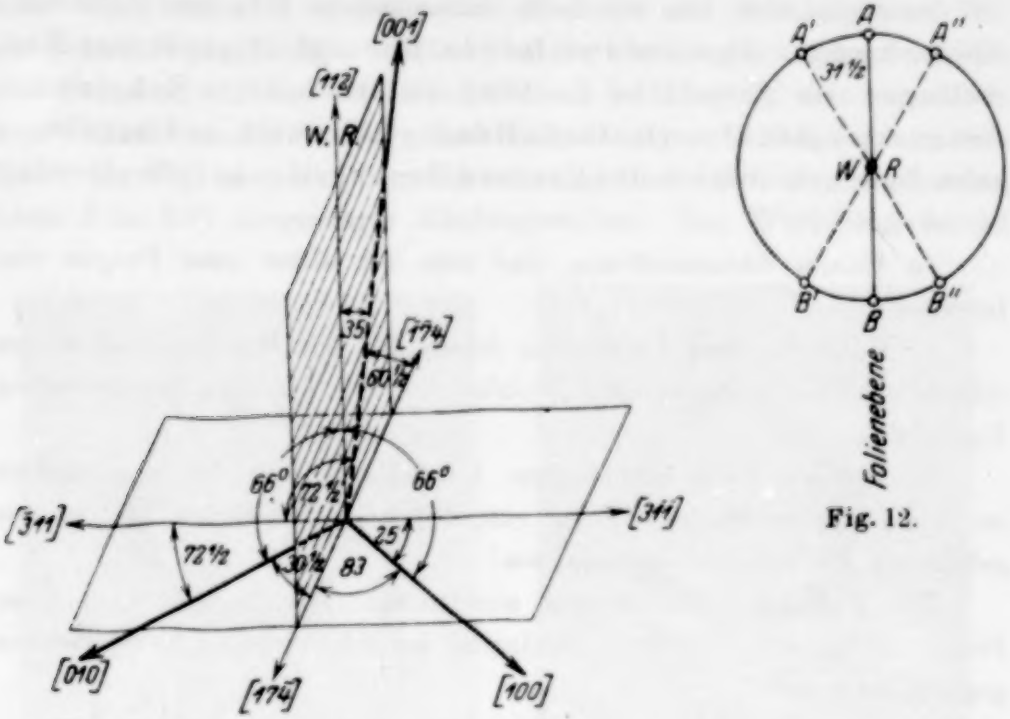


Fig. 12.

Fig. 11 a.

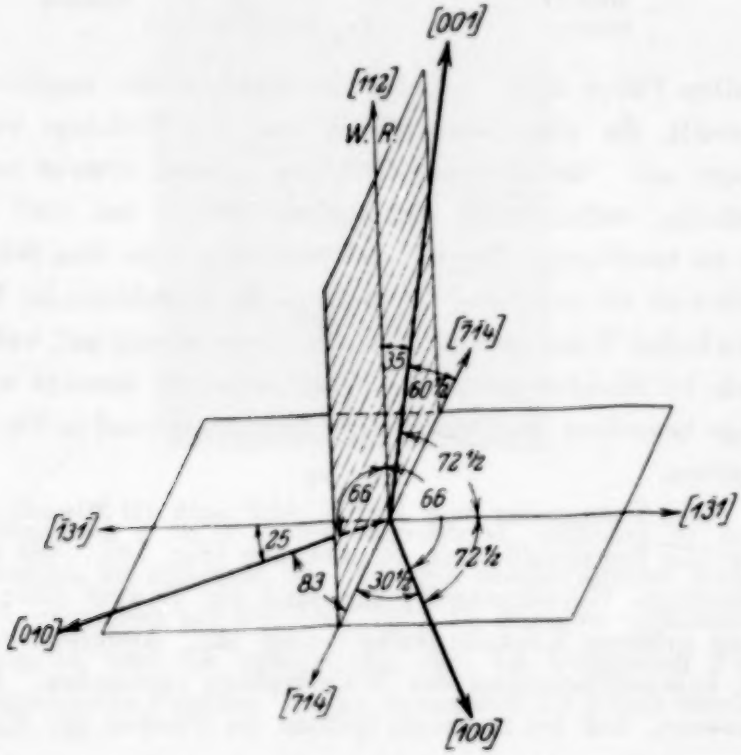


Fig. 11 b.

So ergibt sich nun ein recht einleuchtendes Bild vom Rekristallisationsvorgang: Aus der zweifachen Mannigfaltigkeit von Kristallagen im gewalzten Zustand entsteht beim Rekristallisieren zunächst eine vierfache Mannigfaltigkeit, und aus dieser geht dann schließlich der Zustand der regellosen Orientierung hervor.

In diesem Zusammenhang sind nun vor allem zwei Fragen von Interesse:

1. Unter welchen Umständen treten bei der Rekristallisation des Silbers nach vorhergegangener Walzbearbeitung die eben beschriebenen Vorzugslagen auf?

2. Werden diese bevorzugten Kristallagen von den ursprünglich im Walzblech vorhandenen oder von den bei der Rekristallisation neu gebildeten Kristalliten eingenommen?

Zur Klärung dieser Fragen wurden mehrere Probestücke[1]) eines Feinsilberbleches von 97 Proz. Walzgrad bei verschiedenen Temperaturen geglüht, und zwar

bei 150° C	10	30	50	70	Minuten
	2	$2^1/_2$	4	8	Stunden
	1	3	4	10	Tage
„ 700° C	10				Minuten
„ 850° C	$2^1/_2$		5	10	„

In allen Fällen tritt, ehe sich der Zustand der regellosen Anordnung einstellt, die oben beschriebene, von der Walzlage verschiedene Vorzugslage auf. Bei niederen Glühtemperaturen erweist sie sich als sehr beständig; selbst durch mehrtägiges Glühen bei 150° gelingt es nicht, sie zu beseitigen. Bei Glühtemperaturen nahe dem Schmelzpunkt des Silbers tritt die erwähnte Vorzugslage als kurzdauerndes Übergangsstadium zwischen Walzlage und regelloser Orientierung auf, welch letztere schon nach 10 Minuten bei 850° C Glühtemperatur erreicht wird.

Einige besonders charakteristische Aufnahmen sind in Fig. 13, 14, 15 wiedergegeben.

Bei einer Temperatur von 150° C sind nach 10 Minuten die ersten Anzeichen von Rekristallisation zu erkennen (Fig. 13). Die zahlreichen nadelstichartigen Schwärzungsflecken sind ein Beweis dafür, daß eine Neubildung größerer Kristalle stattgefunden hat. Andererseits sind noch sämtliche Intensitätsmaxima der Walzstruktur vorhanden. Es ist nun bemerkenswert, daß bei längerem Glühen die Flecken der Walzstruktur

[1]) Glocker und Kaupp, ZS. f. Metallkde. 16, 377, 1924.

nicht alle gleichzeitig an Intensität abnehmen und verschwinden. Bei etwa einstündigem Glühen bei 150° sind die Oktaederflecken bei $\delta = 90°$ verschwunden, während die Oktaederflecken bei $\delta = 19°$ eher gegenüber dem Walzbild verstärkt sind. Nach mehrstündigem Glühen ergeben sich Bilder wie Fig. 14. Auf dem Oktaederring finden sich oben und unten (etwa $\delta = 20°$) ausgeprägte Häufungsstellen. Der Würfelring ist in

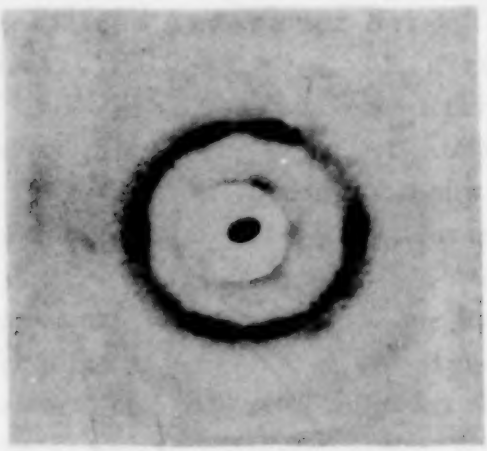


Fig. 13.

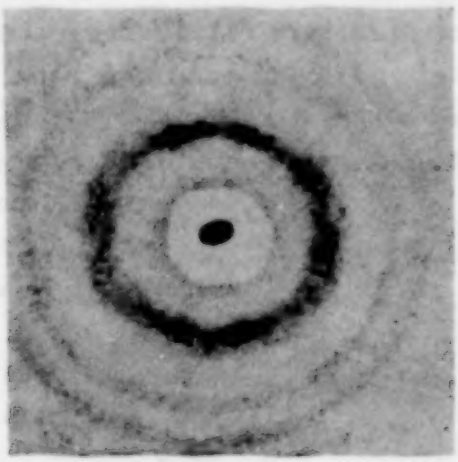


Fig. 14.

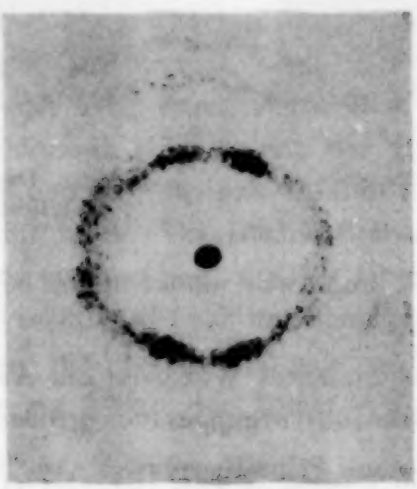


Fig. 15.

der Umgebung von $\delta = 0°$ kaum angedeutet, während er beiderseits $\delta = 90°$ deutlich zu erkennen ist. In noch ausgeprägterer Weise finden sich diese Kennzeichen auf Fig. 15 (700°, 10 Minuten Glühdauer).

Die Fig. 14 und 15 entsprechen den im Diagramm Fig. 8 mit Kreuzen bezeichneten Punkten [1]): Es finden sich die früher beschriebenen

[1]) Wegen der großen Streuung sind Häufungsstellen auf den äußeren Ringen nicht sicher zu erkennen.

Vorzugslagen ([112] in Walzrichtung und eine (113)-Ebene parallel zur Walzebene) vor, jedoch mit beträchtlich größerer Streuung als bei Fig. 7 (mehrwöchentliche Rekristallisation bei Zimmertemperatur). Im letzteren Fall befinden sich praktisch alle Kristallite in den als Rekristallisationsstruktur bezeichneten Vorzugsstellungen, während bei den Glühversuchen mit 150° und höheren Temperaturen stets ein Teil der Kristallite bereits regellos orientiert ist. Die Größe dieses Bruchteiles hängt von der Art

Fig. 16.
Walzblech.

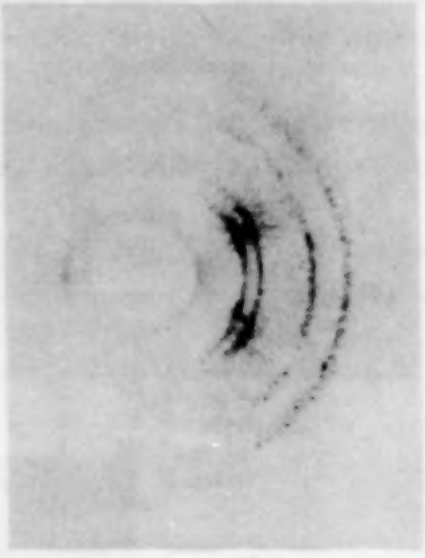


Fig. 17.
Dasselbe Walzblech,
10 Minuten bei 700° C geglüht.

des Walzvorganges ab, und zwar nimmt sie zu mit dem in jedem Walzstich ausgeübten Druck.

Überhaupt ist bei gleichem Walzgrad die Art des Walzens für den Ablauf des Rekristallisationsvorganges von großer Bedeutung.

Eine frisch gegossene Feinsilberplatine von 3,5 mm Dicke wurde in zwei Hälften auf 0,1 mm heruntergewalzt: 1. in wenigen Walzstichen mit einer Dickenabnahme von je 50 Proz., 2. in vielen Walzstichen mit einer Dickenabnahme von je 20 Proz.

Nach einer 10 Minuten dauernden Glühbehandlung bei 150° C zeigte das Bild der Probe 2 keinerlei Rekristallisation, während die Probe 1 ein Bild wie Fig. 13 lieferte.

Wie die Versuche bei 150° ergaben, ist es nicht möglich, bei einem stark gewalzten Silberblech durch mehrtägiges Glühen eine völlig regel-

lose Orientierung der Kristallite herbeizuführen. Immer ergibt sich die typische Rekristallisationsstruktur der Fig. 14.

Diese Beobachtung läßt es physikalisch verständlich erscheinen, daß eine noch so lang ausgedehnte Glühbehandlung von Walzblechen bei niederen Temperaturen zu anderen Festigkeitswerten führt, als eine kurze Glühbehandlung bei höheren Temperaturen. Im ersten Fall befindet sich immer eine beträchtliche Anzahl der Kristallite in gerichteter Stellung, im zweiten Fall ist eine völlig regellose Anordnung vorhanden.

Die Tatsache, daß beim Rekristallisationsvorgang aus der Walzstruktur heraus eine neue, gerichtete Lage entsteht, läßt sich anschaulich an Hand der Fig. 16 und 17 nachweisen. Die Durchstrahlung erfolgte in beiden Fällen in der Querrichtung. In Fig. 18 ist das theoretisch zu erwartende Diagramm eingezeichnet (Kreise = Walzstruktur, Kreuze = Rekristallisationsstruktur). Die Konstruktion des Diagramms läßt sich mit Hilfe der Drehkurven[1]) ohne Schwierigkeiten durchführen. Walzrichtung ist in beiden Fällen eine [112]-Richtung (s. oben). Es können also nur die in Tabelle 1 verzeichneten Maxima vorkommen. Welche von diesen Maxima tatsächlich auf dem Bild auftreten, findet man durch Aufsuchen der Schnittpunkte der Drehkurven (Fig. 4) mit den Horizontalen A: Für $\psi = 0^0$ und 180^0 für das Walzbild; für $\psi = 30^0, 150^0, 210^0, 330^0$ für das Rekristallisationsbild.

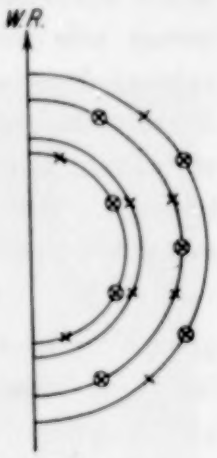


Fig. 18.

Diese Winkelwerte ergeben sich aus der Überlegung, daß nunmehr die Strahlrichtung senkrecht steht zu der Strahlrichtung bei den früher diskutierten Aufnahmen mit Durchstrahlung in Richtung der Folienormale. Es ist also zu jedem der früher gefundenen ψ-Werte 90^0 zu addieren.

Die Bilder (Fig. 16 und 17) sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Punktlagen (Fig. 18). Insbesondere zeigen der Würfelring und der (113)-Ring in beiden Fällen unverkennbare Unterschiede.

Um die einzelnen Phasen des Überganges der Walzstruktur in die Rekristallisationsstruktur beobachten zu können, wurden verschiedene Proben eines auf 97 Proz. seiner ursprünglichen Dicke in zahlreichen

---

[1]) An Hand der Drehkurven ist leicht einzusehen, warum auf Fig. 16 Teile des Oktaederringes in zweiter Ordnung auftreten, welche auf Fig. 17 fehlen.

Stufen mit jeweils $^1/_5$ Dickenabnahme heruntergewalzten Feinsilberbleches mehrere Tage lang bei 40° C erwärmt.

Nach sieben Tagen sind deutliche Anzeichen der Neubildung größerer Kristalle vorhanden (Fig. 19), indem kleine, scharf begrenzte Interferenzflecken auftreten. Es ist nun außerordentlich beachtenswert, daß die Ansatzstellen für das Auftreten dieser nadelstichförmigen Schwärzungen auf gewisse Winkelbereiche beschränkt sind: Die Umgebung von $\delta = 90^0$ auf dem Oktaederring und der Bereich $\delta = 0^0 + 35^0$ auf dem Würfelring ist völlig frei von solchen neuen Interferenzflecken. Verschiedene andere Aufnahmen bestätigten dieses Resultat. In Fig. 20 ist das Bild dargestellt, das sich nach 21tägiger Erwärmung des Walzbleches ergeben hat. Die Neubildung größerer Kristallite hat zahlenmäßig

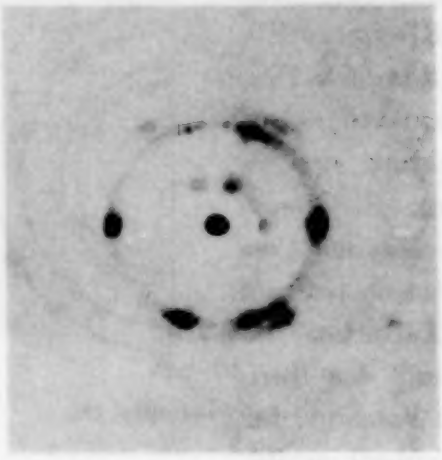


Fig. 19.

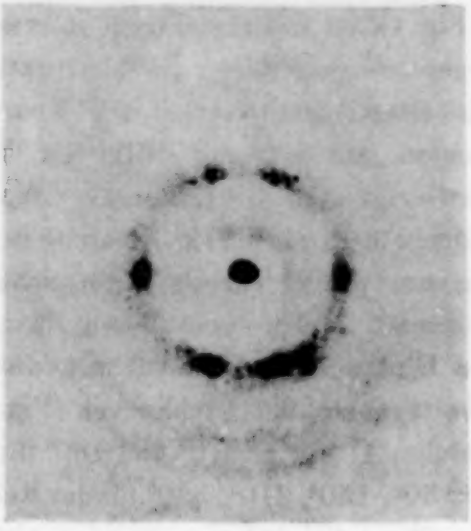


Fig. 20.

Fortschritte gemacht: aber die Bevorzugung gewisser Winkelbereiche und die Vermeidung anderer ist immer noch zu erkennen [1]). Wie der Vergleich mit den Fig. 15 und 7 zeigt, sind bevorzugt alle die Winkel, bei denen sich die Maxima bei der Rekristallisationsstruktur befinden. Vermieden werden dagegen alle übrigen Bereiche, auch dann, wenn sich dort Maxima der Walzstruktur befinden, wie z. B. $\delta = 90^0$ auf dem Oktaeder. Dies bedeutet nichts anderes, als daß die bei der Rekristallisation neu gebildeten größeren Kristalle sich vorzugsweise, bei niederen Temperaturen nahezu ausschließlich, in solchen Lagen ausbilden, wie sie oben als Rekristallisations-

[1]) Mit einer bei der Reproduktion leider stark verminderten Deutlichkeit.

struktur beschrieben wurden (Walzrichtung [112], Walzebene eine (113)-Ebene). Die oben zur Diskussion gestellte Möglichkeit, daß die Rekristallisationslagen von den ursprünglich im Walzblech vorhandenen Kristalliten etwa nach Ausführung einer Drehbewegung eingenommen werden, ist somit zu verneinen.

Die vorliegende Untersuchung läßt auf das deutlichste erkennen, wie der mikroskopische Befund und der Röntgenbefund einander ergänzen: der erstere gibt Auskunft über die Größe der Kristallite, der letztere über ihre Lage.

Beide Erscheinungen brauchen nicht unbedingt parallel zueinander zu verlaufen. Bei den Glühversuchen mit 150° C konnte bei Verlängerung der Glühdauer von einer auf sechs Stunden eine merkliche Kornvergrößerung festgestellt werden, während das Röntgenbild eine unveränderte Lagerung der Kristallite anzeigte. Andererseits haben Schröder und Tammann[1]) kürzlich aus der Änderung der Klangfiguren an rekristallisierten Walzblechen geschlossen, daß „die entstandenen Kristallite mindestens zum Teil nach der Walzrichtung orientiert sind", während nach dem mikroskopischen Befunde die Bleche völlig rekristallisiert waren und daher eine regellose Kristallagerung erwarten ließen.

Während bisher der Begriff der „Rekristallisation" einzig auf der Beobachtung des Kornwachstums gegründet war, ist es unerläßlich, als zweiten Faktor die Kristallitorientierung bei der Beurteilung des Rekristallisationsgrades hinzuzufügen. Gleiche Korngröße bedeutet noch lange nicht eine gleich weit fortgeschrittene Entorientierung der gerichteten Kristallite im bearbeiteten Blech oder umgekehrt. Insbesondere wird man unter dem Begriff „völlige Rekristallisation" nicht nur das Aufhören des Kornwachstums, sondern auch die völlige Entorientierung der Kristallite zu verstehen haben.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein graphisches Verfahren angegeben, um bei einer Walzstruktur eines kubischen Kristalles aus einer einzigen Röntgenaufnahme senkrecht zur Walzrichtung die kristallographischen Indizes der drei charakteristischen Richtungen (Walzrichtung, Querrichtung, Foliennormale) und die Größe der Streuung um die ideale Gitterlage zu bestimmen.

---

[1]) ZS. f. Metallkde. **16**, 201, 1924.

2. Bei Silberblechen hohen Walzgrades wird die von Mark und Weissenberg angegebene Walzstruktur (Walzrichtung [112], Walzebene eine (011)-Ebene) bestätigt.

3. Bei der Glühbehandlung von Silberblechen hohen Walzgrades geht aus der Walzlage nicht unmittelbar die regellose Anordnung der Kristallite hervor. Als ein bei niederen Rekristallisationstemperaturen sehr beständiges Übergangsstadium tritt eine neue, kristallographisch ausgezeichnete Lage auf, bei der eine [112]-Richtung in der Walzrichtung und eine (113)-Ebene in der Walzebene liegt.

4. Es wird nachgewiesen, daß diese Vorzugslage von den während des Rekristallisationsvorganges neu gebildeten größeren Kristallen eingenommen wird.

5. Als Kennzeichen des Begriffes „völlige Rekristallisation" ist außer dem Aufhören des Kornwachstums das Verschwinden jeder Vorzugsrichtungen der Kristallitlagerung aufzuführen.

Herrn Dr.-Ing. Kaupp habe ich für seine Mitarbeit am experimentellen Teil dieser Untersuchungen zu danken, deren Ausführung durch Gewährung von Mitteln seitens der Helmholtz-Gesellschaft ermöglicht wurde.

Röntgen-Laboratorium an der Techn. Hochschule Stuttgart.

Quantentheorie und Molekelbildung.

Von **M. Born** und **J. Franck** in Göttingen.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1924.)

Es wird gezeigt, daß die Quantenmechanik bei Additionsreaktionen Dreierstöße verlangt. Bei Austauschreaktionen und bei Adsorptionsprozessen sind Dreierstöße nicht nötig. Hierdurch werden katalytische Wirkungen (besonders von Oberflächen) verständlich. Die Existenz und die Lebensdauer von nicht voll gequantelten Molekeln (Quasimolekeln) wird aus theoretischen Überlegungen erschlossen und mit Beispielen belegt. Der Begriff der chemischen Affinität wird durch ein quantentheoretisches Stabilitätskriterium präzisiert.

1. Einleitung. Wir haben kürzlich[1]) einige Betrachtungen über die Reaktionsgeschwindigkeit bei chemischen Prozessen in Gasen vom Standpunkt der Quantentheorie angestellt. Im folgenden wollen wir diese Anschauungen präzisieren und ergänzen.

In der genannten Arbeit haben wir den Fall betrachtet, daß zwei Atome[2]) A und B sich zu einer Molekel AB unter Freiwerden von Energie vereinigen. Wir haben darauf hingewiesen, daß das Gebilde AB diese frei werdende Energie sehr wohl auch dann aufnehmen kann, wenn sie die Dissoziationswärme wesentlich übersteigt. Trotzdem kann dieses Gebilde AB nicht eine eigentliche Molekel werden, wenn nicht innerhalb einer mit der Reaktionsdauer vergleichbaren Zeit durch ein drittes, an der Reaktion unbeteiligtes Teilchen ein gewisser Bruchteil der Energie abgeführt wird[3]); denn die Atome A, B haben vor ihrer Vereinigung eine beliebige Energie relativ zu ihrem Schwerpunkt, die fertige Molekel aber kann nur einen der diskreten Energiewerte haben, die den stationären Quantenzuständen entsprechen. Wir werden im folgenden diese Vorstellung durch Eingehen auf den Vorgang des Zusammenstoßes zu begründen und vor allem den Begriff der Reaktionsdauer genauer zu definieren suchen. Vorher aber wollen wir einige Bemerkungen vorausschicken, die den Gültigkeitsbereich unserer Betrachtungen abgrenzen; dabei ergeben sich sogleich einige wichtige Folgerungen für das Verständnis der chemischen Kinetik, insbesondere gewisser Katalysen.

---

[1]) M. Born und J. Franck erscheint demnächst in den Ann. d. Phys.

[2]) Wir sprechen der Einfachheit halber von Atomen, es können aber auch Molekeln sein.

[3]) Von dem Falle der Energieabgabe durch Ausstrahlung, der im allgemeinen relativ selten ist, wird dabei abgesehen.

2. Bildungs- und Austauschreaktionen. Die erste Bemerkung, die wir zu machen haben, bezieht sich darauf, daß solche „Dreierstöße" natürlich nur bei reinen „Additionsreaktionen" nötig sind, d. h. bei Reaktionen [1]), wo aus zwei Teilchen eine einzige Molekel gebildet wird. Denn nur in diesem Falle sind alle Bewegungen (Rotationen, Schwingungen) des Gebildes relativ zum Schwerpunkt gequantelt. Besteht das Reaktionsprodukt aus zwei oder mehr sich trennenden Molekeln, so steht wieder der kontinuierliche Energievorrat der relativen Translationsbewegung zur Verfügung, unser Schluß wird also hinfällig. Bei solchen „Austauschreaktionen", deren einfachster Typus $AB + C = AC + B$ ist, kann also eine wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit vorliegen. Es ist wichtig, darauf zu achten, wenn man z. B. die zur Erklärung der photochemischen Chlorwasserstoffbildung von Nernst vorgeschlagene Kettenreaktion betrachtet, in der als Hauptbestandteil Reaktionen von der Form $H + Cl_2 = HCl + Cl$ enthalten sind. Auch der von Dixon und Baker [2]), neuerdings von Coehn [3]) und seinen Mitarbeitern näher studierte katalytische Einfluß von Wasserdampf auf die Reaktionsgeschwindigkeit einiger Gasreaktionen scheint uns (zum mindesten in einigen Fällen) durch einen Übergang von Bindungsreaktionen zu Austauschreaktionen erklärbar. Allerdings kommt zur Erklärung der katalytischen Wirkung, die durch Einschalten von Austauschreaktionen erreicht werden kann, nach Herzfeld [4]) neben dem hier erörterten Umstand noch der in Betracht, daß die Reaktionsenergie dabei in Teile zerlegt wird, die von der Wärmebewegung häufiger geliefert werden können als der ursprüngliche Energiewert.

3. Adsorption und Oberflächenkatalyse. Ein weiterer Fall, wo auch bei reinen Bindungsreaktionen Dreierstöße nicht notwendig sind, ist der, wo mindestens einer der beiden Reaktionsteilnehmer eine sehr große Molekel ist. Quantenzustände sind nämlich niemals absolut scharf definiert, die Energiestufen haben eine gewisse Breite, die sich optisch

[1]) Als ein schönes Beispiel kann die Vereinigung von H-Atomen zu H_2-Molekülen gelten, die von R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **42**, 729, 1921; **44**, 538, 1922. Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 455, 1921; **100**, 1, 1922 und neuerdings besonders weitgehend von K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **113**, 199, 1924, studiert worden ist.

[2]) Dixon, Trans. Roy. Soc. **175**, 617, 1884; Journ. Chem. Soc. **49**, 94, 384, 1886. Baker, Journ. Chem. Soc. **81**, 1279, 1894.

[3]) A. Coehn u. H. Tramm, Ber. d. D. chem. Ges. **56**, 458, 1923; A. Coehn und G. Jung, ZS. f. phys. Chem. **110**, 705, 1924.

[4]) K. F. Herzfeld, ZS. f. phys. Chem. **89**, 161, 1921.

in der Breite der Spektrallinien (wenn man vom Dopplereffekt absieht) offenbart. Bei sehr großen Molekeln werden sich nun die Energiestufen der Rotationsbewegungen (und auch Schwingungsbewegungen) so nahe kommen, daß sich die zugehörigen Streifen überlappen; dann hört die scharfe Quantelung der Rotation (und event. Schwingung) überhaupt auf, es liegt also ein kontinuierliches Energiereservoir vor, und daraus folgt, daß die Reaktion auch ohne Dreierstoß vor sich gehen kann. Wir werden sogleich von einem anderen Gesichtspunkt auf dieses Aufhören der Quantelung unter gewissen Bedingungen eingehen und wollen hier nur folgendes als Beleg unserer Anschauungen anführen: Als Grenzfall einer immer größer werdenden Molekel kommt man schließlich zu einem endlichen festen Körper. Die Reaktion einer Gasmolekel mit einem solchen ist der Prozeß der Kondensation (bei gleicher chemischer Zusammensetzung) bzw. der Adsorption (bei verschiedener Zusammensetzung). Hier ist ohne weiteres klar, daß die Einfangung der Molekel durch die Oberfläche des festen Körpers nicht an einen Dreierstoß geknüpft ist: von dem direkt getroffenen Atom der Oberfläche fließt die Energie als Wärme (elastische Welle) in beliebig kleinen Beträgen ab. Denn nach obigem ist die Energie der langsamen Frequenzen in den Wärmeschwingungen nicht mehr auf quantenmäßig ausgezeichnete Zustände verteilt. Man versteht nun auch ohne weiteres die katalytische Wirkung adsorbierender Oberflächen auf Gasreaktionen, soweit sie nicht spezifisch ist. Sie beruht darauf, daß die seltenen Dreierstöße hier nicht mehr notwendig sind. Ein Teilchen A wird absorbiert, dann wird es von einem Teilchen B getroffen, das Reaktionsprodukt trennt sich von dem festen Körper. Dieser ersetzt das dritte Teilchen des Dreierstoßes.

Wir wenden uns nun zu einer genauen Betrachtung der Vorgänge beim Zusammenstoß zweier reaktionsfähiger Atome, und zwar zunächst vom Standpunkt der klassischen Theorie, wie sie in den Grundzügen von Boltzmann entworfen worden ist, sodann vom Standpunkt der Quantentheorie.

4. Molekelbildung nach der klassischen Mechanik. Um die Vereinigung zweier Atome A und B zu einer Molekel vom Standpunkt der klassischen Mechanik zu verstehen, wird man Anziehungskräfte zwischen den Atomen anzunehmen haben. Die einfachste Annahme ist die, daß die potentielle Energie U dieser Kräfte nur von der Entfernung r der Atome (Kerne) abhängt. Damit eine stabile Verbindung AB möglich ist, muß der Verlauf von $U(r)$ etwa der sein, der durch die Fig. 1 dargestellt wird. Dabei ist die Energiekonstante so normiert,

daß die in unendlicher Entfernung voneinander ruhenden Atome die Energie Null haben sollen. Die potentielle Energie fällt bei Annäherung der Atome erst langsam, dann schneller, erreicht ein (negatives) Minimum bei $r = r_0$ und steigt dann sehr schnell zu großen Werten an, wodurch die Undurchdringlichkeit der Atome zum Ausdruck gebracht wird. Die Ordinate im Minimum (Gleichgewicht) ist der negative Wert der Dissoziationswärme beim absoluten Nullpunkt: $D = -U(r_0)$. Außer diesem qualitativen Verlauf läßt sich noch eine Aussage über das Verhalten der Funktion $U(r)$ für große r machen. Sind die Atome A, B geladen (Ionen), so gilt für große r die asymptotische Gleichung $U(r) \to -\frac{e^2}{r}$. Bei neutralen Atomen aber macht man gewöhnlich die Annahme, daß für große r $U(r) \to -\frac{a_m}{r^m}$, wo m größer (sogar wesentlich größer) als 2 und $a_m > 0$ ist. Die Energiegleichung der Bewegung der beiden Atome unter dem durch $U(r)$ beschriebenen Kraftgesetz lautet:

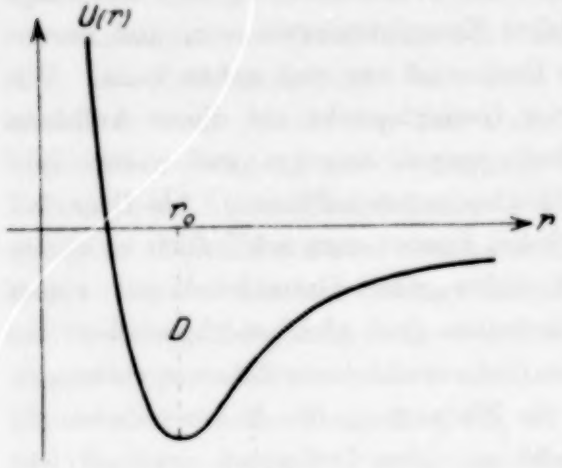


Fig. 1.

$$W = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{P^2}{2\mu r^2} + U(r).$$

Dabei ist P der Drehimpuls, p_r der zu r kanonisch konjugierte Impuls und μ durch die Massen m_1, m_2 der beiden Atome so definiert:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Man kann daher immer das eine Atom A als ruhend betrachten, wenn man dem andern B die fiktive Masse μ erteilt. Um einen bestimmten Zusammenstoß zu beschreiben, muß man den Anfangszustand (bei unendlich getrennten Atomen) durch folgende Angaben festlegen:

Durch die Verbindungslinie $A \to B$ und die Geschwindigkeit von B im Unendlichen ist eine Ebene E bestimmt, die wir die „Stoßebene" nennen wollen. Ein Zusammenstoß findet statt, wenn die Geschwindig-

keit von B im Unendlichen v_∞ eine Komponente längs der Geraden $A \to B$ hat, die nach A hin weist. Dann ist die Bewegungsenergie

$$W = \frac{\mu}{2} v_\infty^2.$$

Die Bewegung von B im Unendlichen verläuft längs einer Geraden, der „Stoßgeraden", die eine Asymptote der Bahnkurve ist; der Abstand des Punktes A von der Stoßgeraden sei a. Dann ist das Impulsmoment

$$P = \mu a v_\infty.$$

Die Größen W und P sind also durch die Anfangsbedingungen vorgegeben.

Mithin ist auch für einen bestimmten Stoß

$$V(r) = \frac{P^2}{2\mu r^2} + U(r)$$

eine gegebene Funktion von r.

Der Verlauf dieser Funktion für verschiedene Werte von P wird für neutrale Atome in Fig. 2, für Ionen in Fig. 3 dargestellt.

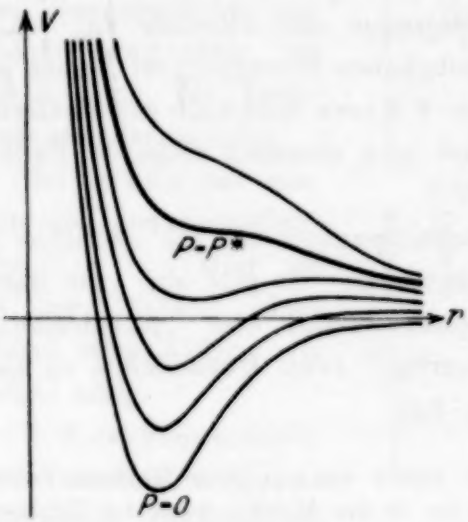


Fig. 2. Neutrale Atome.

Fig. 3. Ionen.

Bei neutralen Atomen $\left(U(r) \to -\frac{a_m}{r_m}\right)$ überwiegt bei großen r-Werten das positive Glied $\frac{P^2}{2\mu r^2}$ über den negativen Abfall von $U(r)$: die Kurven beginnen also bei abnehmendem r immer mit einem Anstieg. Bei kleinen p-Werten kommt man zu einem Maximum mit folgendem Minimum: mit wachsendem P rücken diese beiden Extreme immer näher aneinander, bis

sie bei $P = P^*$ zu einem Wendepunkt mit horizontaler Tangente verschmelzen[1]). Für $P > P^*$ steigt die V-Kurve monoton mit abnehmendem r. Das ganze Bild erinnert sehr an das Zustandsdiagramm der van der Waalsschen Gleichung, wobei die Kurve $P = P^*$ der kritischen Isotherme entspricht; wir wollen diesem Sprachgebrauch folgen und P^* das „kritische Drehmoment" nennen; auch von kritischer V-Kurve, kritischem Punkte usw. sprechen.

Bei Ionen $\left(U(r) \to -\frac{e^2}{r}\right)$ überwiegt bei großen r-Werten stets die Coulombsche Anziehung, alle Kurven fallen also mit abnehmendem r ab, erreichen ein Minimum und steigen dann rasch an.

Die Energiegleichung schreibt sich nun so:

$$W = \frac{p_r^2}{2\mu} + V(r).$$

Damit ein radialer Impuls p_r existiert, muß

$$W - V(r) > 0$$

sein. Zieht man also in unserem Diagramm eine Parallele zur r-Achse im Abstand W, so entspricht einer möglichen Bewegung der Atome jedes solche Stück der r-Achse, bei dem die V-Kurve unterhalb der W-Geraden bleibt. Bei neutralen Atomen hat man demnach folgende Fälle zu unterscheiden:

1. $P < P^*$, $W < V_{max}$: 3 Schnittpunkte, die ein endliches und ein unendliches Stück der r-Achse abgrenzen. Es gibt also zwei Bahnen gleicher Energie und gleichen Impulsmoments, eine „planetenartige" (Libration von r) und eine „kometenartige" (vom Unendlichen zu einem Perihel, wieder ins Unendliche) (Fig. 4a).

[1]) In der eingangs zitierten Arbeit haben wir (in einer längeren Fußnote) den Maximalwert der Energie berechnet, der in der Molekel nach der klassischen Theorie aufgehäuft werden kann; es ist das der Ordinatenabstand des kritischen Punktes P^* vom Gleichgewichtspunkt $E = W^* + D$. Für das Kraftgesetz:

$$U = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$$

fanden wir $E = D\frac{m}{2}$, doch beruht dieses Resultat auf einem in der letzten Zeile begangenen Rechenfehler. Der richtige Wert lautet:

$$E = D\left[1 + \frac{n-2}{2}\left(\frac{m-2}{n-2}\right)^{\frac{n}{n-m}}\right]$$

und geht nur im Grenzfalle $\frac{m}{n} \ll 1$ in den Wert $D\frac{m}{2}$ über.

2. $P < P^*$, $W > V_{max}$: 1 Schnittpunkt. Eine „kometenartige" Bahn (Fig. 4b).

3. $P > P^*$: 1 Schnittpunkt. Eine „kometenartige" Bahn (Fig. 4c).

Bedenkt man nun, daß im Anfang die Atome unendlich weit voneinander entfernt sind, so folgt, daß ihre Bahn stets „kometenartig" ist. Molekelbildung, d. h. planetenartige Bewegung, kann also nach der klassischen Mechanik niemals von selbst eintreten, sondern nur durch Strahlung oder Dreierstoß. Dabei brauchte im Falle 1. durch diesen Eingriff in Summa keine Energie abgeführt, sondern nur die Bahnform verändert zu werden; im Falle 2. wäre Energieabfuhr zur Molekelbildung nötig, im Falle 3. muß der Drehimpuls geändert werden.

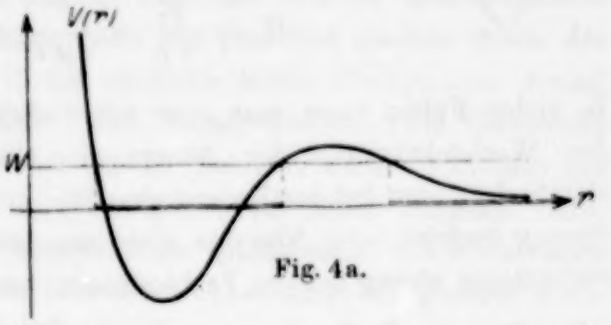


Fig. 4a.

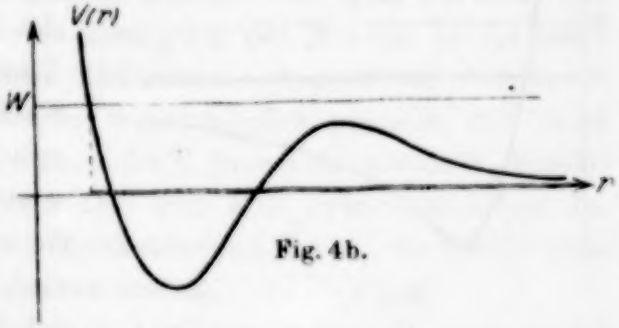


Fig. 4b.

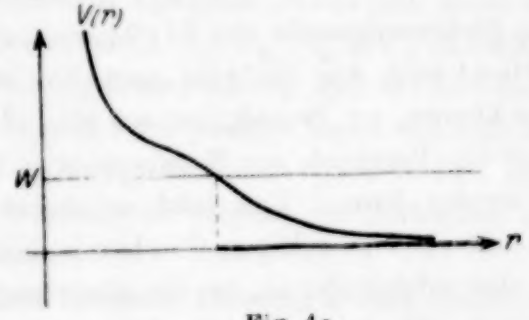


Fig. 4c.

Bei Ionen hat man immer eine „kometenartige" Bahn (Fig. 5). Hier ist also zur Bildung einer Molekel stets Abfuhr von Energie nötig.

5. Energieverhältnisse nach der Quantentheorie. Die Quantentheorie der Molekelbildung kann trotz der Verschiedenheit ihrer Grundlagen einige Züge der klassischen Theorie beibehalten.

So gibt es auch in der Quantentheorie für jedes System von Atomen eine Funktion $U(r)$, die die Rolle der potentiellen Energie spielt. Tatsächlich ist es die Gesamtenergie des Systems bei festgehaltenen Kernen, gemittelt über die Elektronenbewegung; diese hängt von den Quantenzahlen n_1, n_2 . . . der Elektronenbahnen und von dem Kernabstand r ab. Diese Art der Energieberechnung ist erlaubt, weil die Elektronenbewegungen im allgemeinen sehr schnell sind im Vergleich zu den Kern-

bewegungen; ein Ausnahmefall hiervon wird uns nachher besonders beschäftigen.

Solange sich also der Quantenzustand der Elektronenbewegung nicht ändert, hat man für die Kernbewegung wieder eine Energiegleichung der Form

$$W = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{P^2}{2\mu r^2} + U(r).$$

In vielen Fällen kann man aber mit Sicherheit behaupten, daß während der Wechselwirkung der Atome ein Quantensprung der Elektronen stattfindet, oder daß wenigstens eine Wahrscheinlichkeit für einen solchen Sprung besteht. Am klarsten sieht man das an dem extremen Falle der Entstehung streng polarer Verbindungen aus den neutralen Atomen, z. B. bei der Bildung von NaCl aus den Atomen Na und Cl. Dieser Vorgang wird so ablaufen: Ein Na-Atom und ein Cl-Atom werden sich einander nähern, ohne sich wesentlich zu beeinflussen, bis sie einander so nahe gekommen sind, daß das Aphel der Bahn des Na-Leuchtelektrons mit der äußeren Elektronenschale des Cl-Atoms „zusammenstößt". In diesem Augenblick wird das Elektron vom Na-Atom zum Cl-Atom herüberspringen können, ein Prozeß, der wie alle Elektronenbewegungen äußerst rasch ist im Vergleich zur Kernbewegung, dessen Dauer also vernachlässigt werden kann. Von jetzt an stehen sich ein Na^+-Ion und ein Cl^--Ion mit einer gewaltigen Coulombschen Anziehung gegenüber: sie stürzen also aufeinander zu, bis die Abstoßungskräfte der äußeren Schalen der Ionen ins Spiel treten, dann kehren sie um und fahren wieder auseinander. Wenn die Energie ausreicht, so können sich dabei die Ionen wieder vollständig trennen.

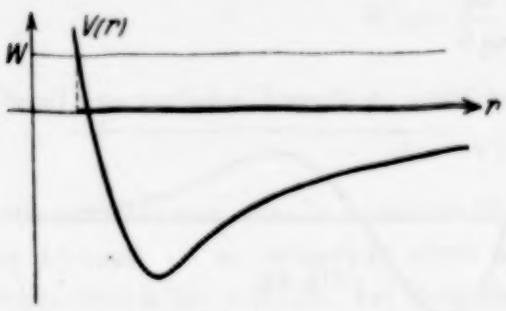


Fig. 5.

Jedenfalls hat man zwei verschiedene Zustände mit zwei verschiedenen Funktionen $U(r)$, die durch einen Quantensprung ineinander übergehen können. Den einen Zustand, der aus neutralen Atomen besteht, nennen wir den „Atomzustand" (Index a); den anderen Zustand, der in unserem Beispiel aus den Ionen besteht, nennen wir den „Molekelzustand" (Index m), da ja das Ionenpaar in jedem Augenblick als angeregte Molekel aufgefaßt werden kann.

Wir glauben, daß die Existenz dieser beiden Zustände nicht auf streng polare Verbindungen beschränkt ist, sondern auch bei nichtpolaren Verbindungen vorkommt, wenn diese eine große Festigkeit besitzen. Leider kann man das weder durch Erfahrungen sicher belegen noch auf strenge theoretische Überlegungen stützen; denn wir haben keine exakt richtigen Molekelmodelle und kennen auch die wahren Quantengesetze nicht. Wir können unsere Behauptung nur plausibel machen durch den Hinweis darauf, wie sich z. B. das einfache Bohr-Debyesche Modell der H_2-Molekel verhalten würde. Bei diesem kreisen zwei Elektronen auf den Enden eines Durchmessers in der Symmetrieebene zwischen den beiden Kernen. Führt man nun die Kerne unendlich langsam (adiabatisch) ins Unendliche bei festgehaltener Quantenzahl des Elektronenumlaufs, so wächst der Radius der Elektronenbahn bei großem Kernabstand r diesem proportional und die Energie wird Null wie r^{-1}. Das Resultat dieses Prozesses ist die Zerlegung der Molekel in die freien Kerne (H^+-Ionen) und die freien Elektronen. Andererseits hat Nordheim[1]) durch Störungsrechnungen wahrscheinlich gemacht, daß durch adiabatische Annäherung zweier neutraler H-Atome eine stabile H_2-Molekel nicht entstehen kann. Man wird also auch hier zwei verschiedene Zustände, einen Atom- und einen Molekelzustand haben, die durch einen Quantensprung ineinander übergehen können.

Wir möchten glauben, daß etwas Ähnliches immer gilt, wenn es sich um sehr feste nichtpolare Molekeln (z. B. O_2, N_2, Cl_2 usw.) handelt. Der Molekelzustand ist dann dadurch gekennzeichnet, daß bei adiabatischer Entfernung der Kerne das System in zwei positive Ionen und eine Anzahl Elektronen aufgelöst wird. Die Energiefunktion $U_m(r)$ verhält sich bei großen Werten von r wie r^{-1}, gerade so wie bei der Zerlegung heteropolarer Verbindungen in die Ionen.

In anderen Fällen, bei sehr lockeren Bindungen, mag vielleicht nur der Atomzustand vorhanden sein; als Beispiel hierfür wird man an die in Metalldämpfen vorkommenden Molekeln denken, deren Banden sich dicht an die Linien der Metallatome anschließen, die also nur ganz geringen Bindungskräften unterworfen sein können.

Die Energiefunktion $U_a(r)$ des Atomzustandes hat etwa den Verlauf, den wir im vorigen Abschnitt für die nichtpolaren Verbindungen geschildert haben. Bei großen Werten von r herrscht eine schwache Anziehung, die wohl mit der van der Waalsschen Kohäsion identisch ist;

[1]) L. Nordheim, ZS. f. Phys. **19**, 69, 1923.

bei großer Annäherung der Atome tritt eine starke Abstoßung ein. Die Kurve $U_a(r)$ hat also ein flaches Minimum und verhält sich im Unendlichen wie r^{-m} mit $m > 2$.

Wir entwerfen nun ein Diagramm, in welchem wir den Verlauf von Energiekurven des Atom- und Molekelzustandes eintragen (wobei unter Umständen der letztere fehlen kann). Dabei beziehen wir die Energiewerte auf die im Unendlichen ruhenden Atome als Nullzustand ($W_a = 0$); die Energie des Molekelzustandes im Unendlichen W_m ist dann eine durch die Natur der Atome vorgeschriebene Größe (z. B. bei NaCl ist $W_m = J - E$, wo J die Ionisierungsspannung des Na-Atoms, E die Elektronenaffinität des Cl-Atoms ist; bei H_2 ist $W_m = 2J$, wo J die Ionisierungsspannung des H-Atoms ist). Ferner sind auch die Werte der Drehmomente P_a und P_m für $r = \infty$ gegeben. P_a kann auch im Grenzfall, daß die Atome im Unendlichen ruhen, von Null verschieden sein, denn der Grenzübergang $r \longrightarrow \infty$, $v \longrightarrow v_\infty$ kann so vorgenommen werden, daß rv endlich bleibt. P_m ist im allgemeinen von P_a verschieden; denn die freien Atome können einen (gequantelten) Drehimpuls gleicher Größenordnung haben. (Auch die Molekel kann bei ruhenden Kernen einen Drehimpuls der Elektronen haben, doch sehen wir davon vorläufig ab.) Der gesamte Drehimpuls im Atom- und Molekelzustande muß gleich sein; also ist P_m der Betrag der Vektorsumme der Atomdrehimpulse und des Vektors P_a.

Durch die Festlegung von W_a, P_a und W_m, P_m sind die beiden Kurven

$$V_a(r) = U_a(r) + \frac{P_a^2}{2\mu r^2},$$

$$V_m(r) = U_m(r) + \frac{P_m^2}{2\mu r^2}$$

eindeutig bestimmt; die Fig. 6 gibt eine Anschauung des Verlaufs.

Es gibt bei nicht zu großem P_m einen Schnittpunkt S, dessen physikalische Bedeutung darin besteht, daß dort der Atom- und der Molekelzustand bei derselben Gesamtenergie gleiche Werte von $V(r)$, also auch gleiche Werte des radialen Anteils der kinetischen Energie

$$\frac{p_r^2}{2\mu} = W - V(r)$$

haben.

Die in unserem Diagramm dargestellten Verhältnisse sind darum besonders einfach, weil der Verlauf der Funktion $V(r)$ durch die Werte von W und P im Unendlichen festgelegt ist. Das beruht auf der An-

nahme, daß sämtliche Elektronenbewegungen sehr schnell sind gegen die Bewegungen der Kerne, so daß man bei der Berechnung der Elektronenbewegung die Kerne als ruhend ansehen kann. Wir haben schon oben darauf hingewiesen, daß das nicht immer der Fall zu sein braucht. Man denke etwa an folgenden Fall: Die freien Atome A, B können gequantelte Elektronen-Drehimpulse p_A, p_B haben: legt man durch den Drehimpuls eines der Atome A und durch eine beliebige das Atom treffende Gerade G eine Ebene, so ist bekanntlich das Azimut dieser Ebene um die Gerade G eine entartete Winkelvariable w, zu der die Komponente des Drehimpulses p_g in der Richtung G konjugiert ist.

Wenn nun die beiden Atome A, B in Wechselwirkung treten, kann es geschehen, daß eine Störungsenergie auftritt, durch die die Entartung

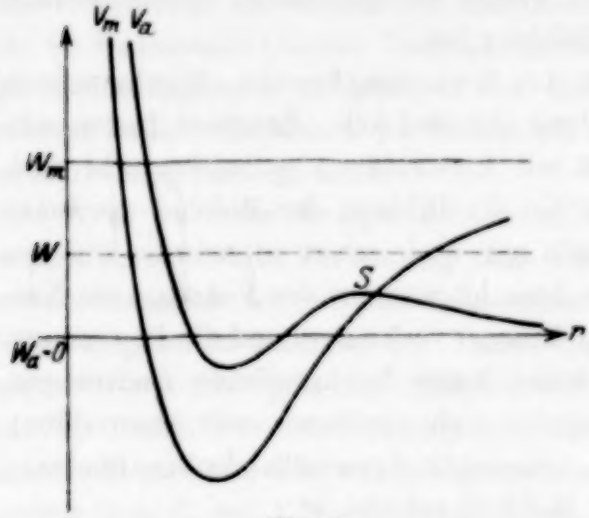


Fig. 6.

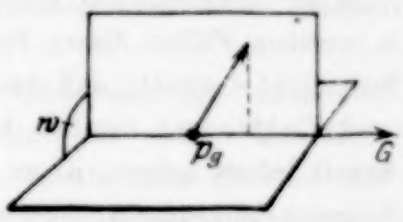


Fig. 7.

aufgehoben wird. Die Impulse p_A und p_B machen dann Präzessionen um die Verbindungslinie AB mit „säkularen“ Frequenzen. Es kann vorkommen, daß die Kopplung dabei so schwach ist, daß die Energie dieser Präzessionen nicht größer ist als die Schwingungs- oder gar die Rotationsenergie der Kerne; dann darf man natürlich bei der Berechnung der Kernbewegung nicht über diese Präzessionsenergie mitteln. Die ganze Elektronenenergie zerfällt dann in zwei Teile: einen Anteil $U(r)$ der schnellen Elektronenbewegungen, der wie bisher die Rolle der potentiellen Energie der Kerne spielt, und einen Anteil E der langsamen Elektronenbewegungen (Präzessionen), die bei unendlichem Abstand der Kerne entarten. Die Energiegleichung lautet dann

$$W = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{P^2}{2\mu r^2} + U(r) + E.$$

Schreiben wir das in der Form

$$\frac{p_r^2}{2\mu} = W^* - V(r),$$

so kommen wir zwar wieder auf die alte Form der Bewegungsgleichung für r zurück, aber

$$W^* = W - E$$

ist nicht mehr eine durch die Energie W der Atome im Unendlichen gegebene Konstante. Achtet man, wie in der klassischen Auffassung, nur auf die Bewegung der Atome als Ganze, so hat man also Bewegungen, bei denen gewissermaßen der Energiesatz nicht gilt; genauer gesagt, es gibt innere Freiheitsgrade des Systems, deren Frequenzen mit denen der Kernbewegung von gleicher Größenordnung sind, so daß ein Energieaustausch stattfinden kann. Wir werden nachher sehen, welchen Einfluß dieser Umstand auf die Molekelbildung hat.

6. Molekelbildung nach der Quantentheorie. Wir betrachten jetzt die Vorgänge bei der Bildung der Molekel. Zunächst fragen wir, in welchen Fällen dieser Prozeß mit Ausstrahlung verbunden sein wird. Man sieht sogleich, daß das nur bei der Bildung der Molekel aus Ionen (und Elektronen) möglich ist, wie wir auch schon in unserer früheren Arbeit betont haben. Denn nur dann ist während des Vorgangs der Vereinigung dauernd ein elektrisches Moment vorhanden, und die Bewegungsform des Elektronensystems erleidet keine durchgreifende Änderungen, so daß nach dem Korrespondenzprinzip ein spontaner, mit Ausstrahlung verbundener Übergang aus dem Anfangszustand (unendlich lockere Bindung) in den Endzustand (gequantelte Molekel) erlaubt ist.

In allen anderen Fällen sind diese beiden Bedingungen nicht zugleich erfüllt: entweder ist im Anfangs- bzw. Endzustand kein elektrisches Moment vorhanden, oder diese beiden Zustände hängen nicht stetig miteinander zusammen, sondern sind durch einen Quantensprung getrennt.

In allen diesen Fällen muß ein Dreierstoß eintreten, damit die Atome sich zu einer stabilen Molekel verbinden [1]).

Wenn nämlich neutrale Atome zur Vereinigung kommen, so wird dieser Vorgang in unserem Diagramm durch einen Ablauf längs der Kurve V_a dargestellt. Wenn kein Elektronensprung (auf die Kurve V_m) stattfindet und wenn keine langsamen Perioden in der Elektronenbewegung vorhanden sind, so haben wir dieselben Verhältnisse, wie wir sie oben für den Standpunkt der klassischen Mechanik geschildert haben; es gibt

[1]) Natürlich braucht nicht umgekehrt jeder Dreierstoß zur Molekelbildung zu führen.

nur eine kometenartige Bahn, und ein Zusammenbleiben der Atome ohne Dreierstoß ist schon aus rein mechanischen Gründen nicht möglich. Der wirksame Dreierstoß muß natürlich erfolgen, solange die Atome so nahe beieinander sind, daß der Bildpunkt in unserem Diagramm jenseits des Maximums der Kurve V_a liegt.

Ist ein Molekelzustand vorhanden, also ein Elektronensprung (auf die Kurve V_m) möglich, so läßt sich über die Wahrscheinlichkeit, ob und wann dieser erfolgt, wenig aussagen, ebensowenig über die Wahrscheinlichkeit des Rücksprunges. Nur eines ist sicher: Wenn bei polaren Verbindungen die Energie der Atome zur vollständigen Ionisierung ausreicht ($W > W_m$), so kommt es vor, daß beim Zusammenstoß die Atome in Ionen umspringen und sich dann als Ionen wieder voneinander trennen. Theoretisch folgt dies daraus, daß hier sowohl im Anfangszustand (Atome) wie im Endzustand (Ionen) Translationsenergie vorhanden ist, die keinen Quantenbedingungen zu genügen hat und daher beliebige Beträge annehmen kann. Empirisch ist ebenso die Ionisation durch reine Temperaturerhöhung sichergestellt.

Wenn aber die Energie der Atome zur Ionisation nicht ausreicht, so tritt keine stabile Verbindung ohne Dreierstoß ein, weil es unendlich unwahrscheinlich ist, daß die Quantenenergie der fertigen Molekel mit der vorgegebenen Energie der Atome übereinstimmt (ebensowenig der gequantelte Drehimpuls der Molekel mit dem vorgegebenen Wert der Atome). Aber über die Einzelheiten der Bewegung während des Zusammenstoßes läßt sich wenig sagen; man weiß nicht, ob ein Quantensprung (von V_a auf V_m) erfolgt oder nicht, und wenn er erfolgt, wann er rückgängig gemacht wird. Doch muß der Stoß eine endliche Dauer haben, die der Bewegung der Atome vom Schnittpunkt S der Kurven V_a und V_m bis zur größten Annäherung und wieder zurück bis S entspricht. Ein wirksamer Dreierstoß muß während dieser Stoßdauer erfolgen.

Der Zustand des Elektronensystems der beiden Atome ist während der Stoßdauer genau derselbe, wie bei einer echten Molekel: diese ist ja nur dadurch ausgezeichnet, daß die Radialbewegung und der Drehimpuls gequantelt sind. Wir behaupten daher, daß hinsichtlich der Emission und Absorption von Licht ein Paar von Atomen während des Stoßes sich gerade so verhalten, als handle es sich um eine echte Molekel mit nichtgequantelter Schwingung und Rotation. In diesem Sinne werden wir von „Quasimolekeln“ sprechen.

Schon in seinen ersten Arbeiten über die Prinzipien der Quantentheorie hat Bohr darauf hingewiesen, daß ein Bewegungszustand nur

dann scharf gequantelt sein kann, wenn seine Lebensdauer größer ist als die Periode der Bewegung. Neuerdings sind Vorgänge, die dieser Bedingung nicht genügen, an einem einfachen magneto-optischen Beispiel von Hanle[1]) experimentell studiert und von Bohr[2]) theoretisch diskutiert worden[3]). Solche langsamen Perioden treten nämlich immer dann auf, wenn ein System, sich selbst überlassen, einen entarteten Freiheitsgrad hat und dann die Entartung durch Einschalten eines äußeren Feldes aufgehoben wird. Bei den Hanleschen Versuchen wird durch ein Magnetfeld eine Larmorpräzession erzeugt; bei genügend schwachem Felde ist diese Präzession so langsam, daß ihre Periode länger als die Lebensdauer des Atomzustandes ist, und es zeigt sich dann durch gewisse Polarisationserscheinungen, daß tatsächlich keine vollständige Quantelung des magnetischen Freiheitsgrades eintritt. Etwas Ähnliches liegt hier bei der Bildung von Molekeln vor: gewisse Freiheitsgrade (Rotation und Schwingung der Kerne, ferner unter Umständen Präzessionen der Atomachsen) sind bei getrennten Atomen entartet, die Entartung wird bei Annäherung der Atome aufgehoben. Dann werden die Freiheitsgrade sich je nach dem Verhältnis der Lebensdauer zu ihrer Periode der Reihe nach allmählich quanteln. Zuerst quanteln sich die schnellen Elektronenbewegungen, deren Frequenz kurz ist gegen die Lebensdauer. Dann können sich unter Umständen die Kernschwingungen quanteln, nämlich dann, wenn langsame Elektronenbewegungen vorhanden sind, deren Frequenz geringer ist als die der Schwingung. Wir haben ja im vorigen Abschnitt gesehen, daß dann Schwingungsenergie in Energie dieser langsamen Elektronenbewegungen übergehen kann. Es bleiben schließlich ungequantelt diese langsamen Elektronenbewegungen und die Rotationen der Kerne.

Man wird daher erwarten, daß sich optisch neben den echten Molekeln Quasimolekeln von zweierlei Art bemerklich machen können, solche mit gequantelten Kernschwingungen und solche, bei denen weder Schwingungen noch Rotationen gequantelt sind.

Die mittlere Lebensdauer einer Quasimolekel ist die „Stoßdauer", also von der Größenordnung der Zeit, die ein Atom zur Durchlaufung eines Atomdurchmessers (10^{-8} cm) braucht. Bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.

[2]) N. Bohr, Die Naturwissenschaften **12**, 1115, 1924.

[3]) Theoretische Betrachtungen über „schwache Quantisierung" haben auch P. Ehrenfest und C. Tolman (Phys. Rev. **23**, 287, 1924) angestellt.

(mittlere Geschwindigkeit zwischen 10^4 bis 10^5 cm sec^{-1}) erhält man so Zeiten von 10^{-12} bis 10^{-13} sec [1]).

Ein während dieser Lebensdauer der Quasimolekel erfolgender Dreierstoß kann sie durch Abführung von Energie und Impulsmoment in eine echte Molekel verwandeln; während des Dreierstoßes bilden drei Atome ein gekoppeltes System, das lange genug existiert, um die Einstellung der Bewegungen in ihre stationären Zustände zu erlauben.

7. Optischer Nachweis der Quasimolekeln. Die Quasimolekeln sind hinsichtlich ihres Aufbaues aus Elektronen von echten Molekeln nicht zu unterscheiden. Wir werden daher zu der Vorstellung geführt, daß während ihrer Lebensdauer Quantensprünge der Elektronenbahnen möglich sind, seien es spontane Übergänge unter Emission von Licht, seien es Absorptionssprünge unter der Wirkung einer einfallenden Lichtwelle.

Wir behandeln zuerst solche Quasimolekeln, deren Elektronensystem bei ihrer Bildung im normalen, nichtangeregten Zustande ist. Ihre Existenz muß sich im Absorptionsspektrum immer da bemerklich machen, wo ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Zerfall vorliegt. In diesem Falle wird die Lebensdauer einer richtigen (vollgequantelten) Molekel ein nicht zu großes Vielfaches der mittleren Flugzeit zwischen zwei Zusammenstößen, also bei Atmosphärendruck einer Zeit von der Größenordnung 10^{-11} sec sein. Da wir die mittlere Lebensdauer der Quasimolekeln auf 10^{-12} bis 10^{-13} sec geschätzt haben, so kann es leicht sein, daß selbst bei geringer Dissoziation auf 1000 oder 10000 richtige Molekeln eine Quasimolekel kommt, ein Prozentsatz, der sich optisch schon deutlich bemerkbar machen kann. Man wird daher neben den gewöhnlichen scharfen Bandenspektren unter Umständen auch Absorptionsstreifen zu erwarten haben, bei denen die von der Rotationsquantelung herrührende Struktur nicht vorhanden ist, und solche, wo auch die Merkmale der Schwingungsquanten (Bandengruppen) verwaschen sind. Natürlich ist man nicht berechtigt, alle Fälle, in denen derartige Spektren beobachtet sind, auf die angegebene Weise zu deuten; denn ähnliche Bilder können auch durch (Starkeffekt-) Verbreiterung der Einzellinien der Banden entstehen (siehe z. B. das Verschwimmen der Stickstoffbanden bei Jodzusatz). Vielleicht kann man als hierher gehörig einige Absorptionsbanden komplizierter organischer Substanzen bezeichnen, die von Victor Henri [2]) und seinen Schülern

[1]) Über den Zusammenhang der Stoßdauer mit thermodynamisch berechneten „Lebensdauern" von Molekeln hoher Energie siehe K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. 8, 132, 1921.

[2]) V. Henri, C. R. 177, 1037, 1923; 178, 1004, 1924. O. Henri und H. de Laszlo, Proc. Roy. Soc. (A) 105, 662, 1924.

beobachtet worden sind. Diese Autoren unterscheiden nach dem Aussehen zwischen drei Arten von Spektren, solche, bei denen nur die Elektronenbewegungen gequantelt sind, solche, bei denen überdies die Atomschwingungen gequantelt sind, endlich solche, bei denen entsprechend der üblichen Bandentheorie auch die Rotationen Quantenbedingungen unterliegen. Da die Spektren der Quasimolekeln besonders in stark dissoziierten Gasen auftreten, so wird man auch daran zu denken haben, ob die abnormen Spektren, die Oldenberg[1]) und Gerlach[2]) in stark dissoziiertem Joddampf gefunden haben, sich nicht durch Emission von Molekeln erklären lassen, die im Zustande der Bildung oder des Zerfalls sind. Jedenfalls zeigen diese Spektren nach Oldenbergs Ausführungen manche Eigenschaften, wie wir sie bei Spektren der Quasimolekeln erwarten müssen. Aber auch hier müssen erst weitere Versuche zur Aufklärung angestellt werden. Mit einiger Sicherheit können wir schließlich eine Gruppe von Beispielen anführen, nämlich die Absorptionsstreifen, die man in vielen praktisch völlig dissoziierten und daher meist als einatomig bezeichneten Metalldämpfen gefunden hat. Diese Streifen schließen sich dicht an Absorptionslinien der Metallatome an, und zwar hauptsächlich nach der langwelligen Seite. Bei höheren Drucken der Metalldämpfe sind sie ganz kontinuierlich, bei niederen zeigen sie eine Auflösung in einzelne Bandengruppen: unter geeigneten Bedingungen kann man sogar in einzelnen Fällen die der Rotation entsprechende Feinstruktur der Banden erkennen. Hieraus geht hervor, daß es sich[3]) um Molekelspektra handelt, und zwar in den zuletzt genannten Fällen um Spektra echter Molekeln, deren Bindung allerdings sehr locker sein muß, weil der Elektronensprung der Molekel fast genau mit dem des freien Atoms übereinstimmt. Die Neigung zum Verschwimmen der Struktur bei höheren Drucken möchten wir durch den wachsenden Anteil von Quasimolekeln an der Absorption deuten; bei der geringen Dissoziationsenergie müssen ja diese in beträchtlicher Zahl vorhanden sein. In manchen Fällen (z. B. beim Quecksilber) zeigen diese Absorptionsstreifen eine außerordentlich weite Erstreckung nach Rot zu; wir möchten diese erklären als Absorption von Quasimolekeln sehr hoher Energie, d. h. von im Stoß befindlichen Atompaaren, deren Energie weit höher ist als die Dissoziationsarbeit.

Man kann diese Art der Lichtabsorption noch von einem etwas anderen Gesichtspunkt aus behandeln. Wie bei den Bandenspektren der

[1]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 1, 1923; **25**, 136, 1924.
[2]) W. Gerlach und Grohmann, ZS. f. Phys. **18**, 239, 1923.
[3]) Jewell, Astrophys. Journ. **8**, 53, 1898.

echten Molekeln Schwingungs- und Rotationsenergie der Kerne zugleich mit einem Elektronensprung in Lichtenergie umgesetzt wird, so kommen wir hier zu der Annahme, daß die zusammenstoßenden Atome Licht emittieren bzw. absorbieren unter Verwendung der durch den Zusammenstoß gelieferten kinetischen und potentiellen Energie. Es handelt sich also um eine Art von Stößen, die man als „Dreierstöße" zwischen zwei Atomen und einem „Lichtquant" bezeichnen kann. Der Vorgang spielt sich so ab: Zwei Atome begegnen sich mit großer Relativenergie; im Augenblick des Zusammenstoßes bilden sie eine „Quasimolekel" und sind während der Stoßdauer fähig, Licht zu absorbieren. Dabei wird in einem Elementarakt Stoß- und Lichtenergie verbraucht zur Anregung eines Elektronensprunges; die absorbierte Lichtmenge ist also um die Stoßenergie kleiner als die Energiestufe des Elektronensprunges, d. h. die absorbierte Frequenz liegt weit nach Rot zu von der Absorptionslinie des Atoms entfernt. Nach dem Prozeß müssen die beiden Atome wieder auseinanderfahren, das eine angeregt, das andere im ursprünglichen Zustande. Denn als eigentliche Molekel können sie nicht zusammenbleiben; sonst müßte der Umkehrvorgang, spontaner Zerfall einer angeregten Molekel in Atome, möglich sein, was nach allen Erfahrungen nicht vorkommt. Der Umkehrprozeß des betrachteten Vorganges ist dann der, daß ein normales und ein angeregtes Atom sich mit geringer Relativenergie treffen; diese Energie wird zusammen mit der Anregungsenergie des einen Atoms in einem Elementarakt verbraucht zum Auseinanderschleudern der beiden Atome, wobei noch ein Rest von nunmehr langwelligerem Licht emittiert werden kann[1]).

Hiernach wären folgende Erscheinungen zu erwarten: Erstens kontinuierliche Absorptionsstreifen an der roten Seite von Absorptionslinien in Gasen mit keiner oder geringer Affinität der Atome aufeinander. Zweitens entsprechende Emissionsstreifen an der langwelligen Seite von Spektrallinien bei Stoßbeeinflussung angeregter Atome. Die Stärke des Effekts, verglichen mit der Stärke der Linien, muß hiernach von der Größenordnung des Verhältnisses Stoßdauer zur Zeit der freien Weglänge sein, also sehr schwach, außer bei hohen Drucken. Für den Emissionsprozeß kennen wir daher kein sicheres Beispiel; wohl aber glauben wir, die schon oben erwähnten, äußerst weit von den Linien nach Rot sich er-

[1]) Will man sich nähere Vorstellungen machen, so kann man das sowohl nach der alten, wie nach der neuen Strahlungstheorie von N. Bohr. Bemerkenswert ist, daß nach der letzteren bei einem Dreierstoß zwischen Strahlung und Atomen der Energie- und Impulssatz nur statistisch gelten.

streckenden Absorptionsstreifen bei Quecksilber so erklären zu dürfen. Im Falle der Absorption kann man nämlich hohe Drucke verwenden und überdies schwache Absorptionen neben starken durch Untersuchung entsprechend dicker Schichten sehr deutlich erhalten. Andererseits ist die lange Erstreckung des Streifens (bei der Linie $1S - 2p_3$ 2536,7 Å etwa 400 Å) nicht durch Absorption von echten Molekeln erklärbar. Es scheint uns keine andere Möglichkeit der Deutung vorzuliegen als die durch Quasimolekeln, wie wir sie oben erläutert haben.

8. Quantentheoretisches Stabilitätskriterium für echte Molekeln. Durch unsere Einführung von Quasimolekeln scheint der Begriff einer Molekel bei Atompaaren hoher Energie etwas schwankend zu werden. Aber auch im Gebiete der niedrigsten Energie gilt etwas Ähnliches. Anziehungskräfte zwischen Atomen sind immer vorhanden (van der Waalssche Kohäsion), und bei größter Annäherung muß schließlich einmal Abstoßung einsetzen; also wird unter allen Umständen eine nach klassischen Begriffen stabile Gleichgewichtslage vorhanden sein. Das geht ja überdies aus der Tatsache hervor, daß es keine Substanz gibt, die nicht schließlich kondensiert, deren Atome also nicht in Gleichgewichtslagen ruhen können. Soll man nun deswegen im Prinzip stets eine „chemische Affinität" zwischen je zwei Atomen annehmen, z. B. auch zwischen zwei Edelgasatomen? Bei dieser Auffassung wäre deren Einatomigkeit nur quantitativ als hoher Dissoziationsgrad zu verstehen. Wir glauben, daß dies nicht haltbar ist, z. B. hätte man sonst wohl bei Edelgasen (wie bei Metallen) Verbreiterungen von Linien mit Bandenstruktur finden müssen [1]). Man kann sich nun den extremen Fall einer so schwachen Bindung vorstellen, daß zwar ein Gleichgewicht vorhanden ist, welches im Sinne der klassischen Mechanik stabil ist, nämlich kleine Schwingungen gestattet, daß aber hinsichtlich des radialen Freiheitsgrades kein weiterer stationärer Quantenzustand, nicht einmal die einquantige Schwingung, möglich ist. Wir möchten die Vermutung aussprechen, daß ein solcher Zustand im Sinne der Quantentheorie als labil zu bezeichnen ist, weil hinsichtlich des Schwingungsfreiheitsgrades kein Nachbarzustand existiert. Jede Störung, die überhaupt Schwingungen anregen könnte, reißt also die Atome völlig auseinander. Dieses Stabilitätsprinzip würde in allgemeiner Fassung so lauten: Ein quantentheoretisch zulässiger Gleichgewichtszustand, d. h. ein Zustand kleinster Quanten-

[1]) Das Viellinienspektrum des Heliums ist ein echtes Bandenspektrum, das von einer Verbindung des metastabilen Orthoheliums herrührt.

energie, ist dann und nur dann stabil, wenn es einen Nachbarzustand gibt, für den jede Quantenzahl wenigstens um 1 größer ist als im Ausgangszustand. Von chemischer Affinität werden wir nur sprechen, wenn diese Stabilitätsbedingung für die aufeinanderwirkenden Atome erfüllt ist. Bei den Edelgasen ist das wahrscheinlich nicht der Fall. Trotzdem versteht man, daß sie zu Kristallen kondensieren können; denn im Gitter sind es nicht die einzelnen Atome, deren Bewegung zu quanteln ist, sondern die harmonischen Partialschwingungen, aus denen sich die Atombewegungen zusammensetzen, und eine einquantige Erregung eines solchen Freiheitsgrades bedeutet eine sehr geringfügige Erschütterung des Gitters. Ferner erkennt man, daß für jede Molekel bei hohen Rotationsquantenzahlen einmal der Zustand fehlender Schwingung (also stationäre Rotation, die einem Gleichgewicht äquivalent ist) aufhört, in unserem Sinne stabil zu sein. Das geschieht bei einer Energie etwas kleiner als die Grenzenergie E, die nach der klassischen Mechanik den maximalen Energieinhalt der Molekel darstellt. Unterhalb dieser Stabilitätsgrenze existiert die voll gequantelte (echte) Molekel.

Durch unsere Definition scheint uns in allen Fällen der Begriff der Molekel eindeutig festgelegt.

Göttingen, Institut für theoretische Physik und Zweites Physikalisches Institut, Dezember 1924.

Über den abnorm niedervoltigen Lichtbogen in Quecksilberdampf, Argon und Helium.

Von **R. Bär** in Zürich.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1924.)

1. In Quecksilberdampf existiert ein reeller und nicht nur durch Schwingungen vorgetäuschter abnorm niedervoltiger Lichtbogen. 2. In Helium ist zwar bei allerstärkster Heizung des Glühdrahtes auch ein solcher schwingungsfreier niedervoltiger Bogen zu erhalten, aber seine minimale Brennspannung beträgt etwa 16,5 Volt, während bei dem schwingenden abnorm niedervoltigen Bogen die mittlere Spannung bis auf etwa 8 Volt heruntergehen kann.

§ 1. Bei der Untersuchung des niedervoltigen Lichtbogens in Helium hatten Compton, Lilly und Olmstead[1]) die Beobachtung gemacht, daß der Bogen zwar immer oberhalb der kleinsten Anregungsspannung des He-Atoms, nämlich oberhalb 19,8 Volt zündet, daß er aber bis herab zu einer Spannung von 8 Volt zwischen den Elektroden brennen kann. Da man nicht versteht, wie Elektronen von nur 8 Volt Geschwindigkeit He-Atome zu ionisieren vermögen (die Ionisationsspannung beträgt 24,5 Volt), selbst wenn man eine ratenweise Ionisation zuläßt, wurden diese Versuche von Bär, v. Laue und Meyer[2]) wiederholt. Dabei ergab sich, daß das Versuchsresultat von Compton, Lilly und Olmstead nicht reell war, sondern vorgetäuscht wurde durch Schwingungen im Lichtbogen, deren Frequenz zwischen 3.10^4 bis 3.10^5 lag. Zu genau demselben Ergebnis kamen dann Eckart und Compton[3]), welche ebenfalls die Schwingungen nachwiesen. Diese Schwingungen machen sich in einem Drehspulvoltmeter, wie es Compton, Lilly und Olmstead offenbar benutzten, nicht bemerkbar, da ein solches Gleichstrominstrument nur den zeitlichen Mittelwert der Spannung mißt. Mit dem Nachweis der Schwingungen im Bogen ist nun auch das zeitweilige Auftreten höherer Spannungen als der von einem solchen Voltmeter angezeigten Spannung schon bewiesen. Diese Überspannungen konnten aber auch direkt experimentell nachgewiesen werden, und zwar ergab sich, daß die Scheitelspannung des Lichtbogens immer oberhalb der kritischen Spannung von 19,8 Volt lag. Hiermit war das Brennen des He-Bogens erklärt.

[1]) K. T. Compton, E. G. Lilly und P. S. Olmstead, Phys. Rev. **16**, 282, 1920.

[2]) R. Bär, M. v. Laue und Edgar Meyer, ZS. f. Phys. **20**, 83, 1923.

[3]) Carl Eckart und K. T. Compton, Phys. Rev. **23**, 554, 1924.

Da nämlich das unangeregte He-Atom durch den unelastischen Zusammenstoß mit einem Elektron von 19,8 Volt Geschwindigkeit in den metastabilen 2 *s*-Zustand übergeführt wird, so kann der schwingende Bogen brennen, sobald die Lebensdauer des angeregten Atoms mindestens von der Größenordnung der Schwingungsdauer ist. Da nun ein solches angeregtes He-Atom erst beim Zusammenstoß mit einem andern angeregten He-Atom oder mit einem Molekül eines das He-Gas verunreinigenden Gaszusatzes in den Grundzustand zurückkehren kann[1]), ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes ganz von den Versuchsbedingungen, insbesondere von der Reinheit des verwendeten He-Gases abhängig. Es ist daher verständlich, daß es, wie in diesem Zusammenhange noch mitgeteilt werden mag, Bär, v. Laue und Meyer nur in mit flüssiger Luft gereinigtem He gelang, die Schwingungen im He-Bogen zu erhalten, während dies bei Fortnahme des die flüssige Luft enthaltenden Gefäßes nicht möglich war. Daß anderseits in reinem He die Lebensdauer des angeregten Atoms mehr als hinreichend ist, um das Bestehen des Lichtbogens bei 10^5 Schwingungen pro Sekunde zu gewährleisten, zeigen die Versuche von Kannenstine[2]), der umgekehrt die Frequenz der einem He-Bogen aufgepreßten Frequenz veränderte und durch Bestimmung des niedrigsten Wertes derselben, bei dem der Bogen noch brannte, für die Lebensdauer 0,0025 Sek. fand.

Nun ist der abnorm niedervoltige Lichtbogen nicht allein auf He beschränkt. In Hg-Dampf wurde von Hebb[3]) und Yao[4]) der Bogen noch bei einer Spannung von 1,7 bzw. 1,8 Volt brennend erhalten, trotzdem die kleinste Anregungsspannung ($1\,S - 2\,p_3$) 4,7 Volt und die der Resonanzlinie 2537 Å ($1\,S - 2\,p_1$) entsprechende Spannung 4,9 Volt beträgt; und in Cd-Dampf brennt der Bogen mit 2 Volt bei einer Anregungsspannung von 3,88 Volt[5]). Es wurde daher zuerst der Hg-Bogen daraufhin untersucht, ob wiederum Schwingungen das Brennen bei einer kleineren Spannung als 4,7 Volt vortäuschen.

§ 2. Die Versuchsanordnung zur Erzeugung des abnorm niedervoltigen Lichtbogens in Hg-Dampf war derjenigen von Yao nachgebildet. In ein birnförmiges Glasgefäß (Fig. 1) wurde von oben ein Glühdraht eingeführt, während das am Boden befindliche Hg die Anode bildete. Der Abstand Glühdraht—Hg-Oberfläche betrug 1 bis 4 mm. Zur Unter-

[1]) J. Franck, Phys. ZS. **22**, 388, 1921.
[2]) Fabian M. Kannenstine, Astrophys. Journ. **55**, 355, 1922.
[3]) T. C. Hebb, Phys. Rev. **16**, 375, 1920.
[4]) Y. T. Yao, Phys. Rev. **21**, 1, 1923.
[5]) J. C. McLennan, Proc. Phys. Soc. London **31** (15. Dez.), 1918.

suchung der Abhängigkeit der Zünd- und der Brennspannung des Bogens vom Hg-Dampfdruck wurde das Hg-Gefäß in einem Paraffinbad oder in einem elektrischen Ofen geheizt. Die Methode zur Bestimmung der Maximalspannung des Bogens war hier sowie bei den folgenden Versuchen in Argon und in Helium die von Bär, v. Laue und Meyer benutzte.

Im folgenden seien die wichtigeren Versuchsresultate mitgeteilt:

1. Es wurde bei konstantem Heizstrom des Glühfadens die Zündspannung des Bogens als Funktion der Temperatur im Hg-Gefäß, bzw. als Funktion der Hg-Dampfspannung gemessen. Dabei ergab sich die Kurve der Fig. 2, wobei die als Ordinate aufgetragene Zündspannung zwischen

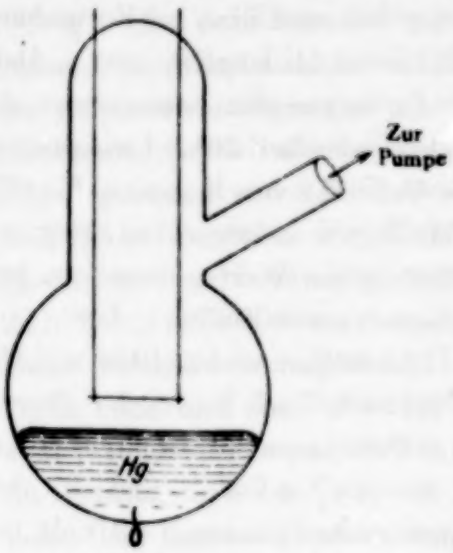


Fig. 1.

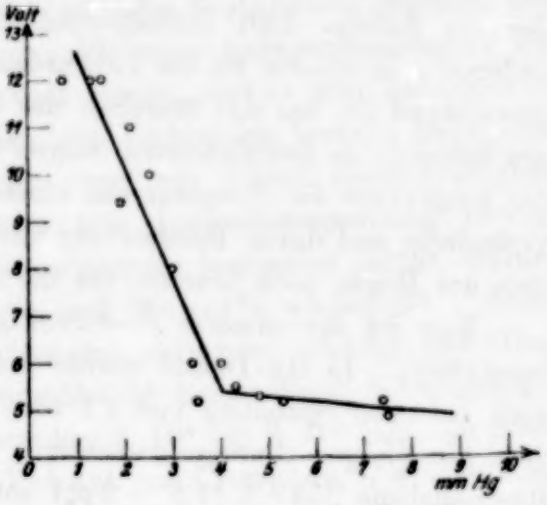


Fig. 2.

dem negativen Ende des Glühfadens und der Hg-Oberfläche gemessen wurde. Man sieht deutlich einen scharfen Knick bei 5,4 Volt, der wohl bei der Resonanzspannung von 4,9 Volt liegen sollte, und der wegen der verschiedenen in die Spannungsmessung eingehenden Fehler verschoben ist. Ähnliche Kurven hat schon Scott[1]) veröffentlicht.

2. Erst bei Temperaturen über etwa 150° C bzw. Dampfdrucken über etwa 3 mm konnte der abnorm niedervoltige Lichtbogen erhalten werden, wie ihn die Fig. 3, die eine bei 175° C aufgenommene Charakteristik eines solchen Bogens darstellt, zeigt. Die kleinste Spannung, bei der in diesem Falle der Bogen brannte, nämlich 3,5 Volt, war gleich dem

[1]) M. Scott, Phys. Rev. **22**, 447, 1923.

Spannungsabfall im Glühdraht, so daß also Anode und positives Ende des Glühdrahtes dasselbe Potential hatten.

3. Es zeigte sich, daß dieser abnorm niedervoltige Lichtbogen ohne Schwingungen brennen konnte. Die Schwingungsfreiheit wurde auf zwei Weisen nachgewiesen. Erstens gab das Parallelschalten einer Kapazität von $2\,\mu$F keine Änderung des Stromes und der Spannung. Zweitens wurde die Scheitelspannung wie bei Bär, v. Laue und Meyer gemessen und gleich der am Gleichstromvoltmeter abgelesenen gefunden.

4. Es ergab sich, daß im Hg-Lichtbogen Schwingungen zwar auftreten konnten, aber ohne Rücksicht darauf, ob der Bogen ein abnorm nieder-

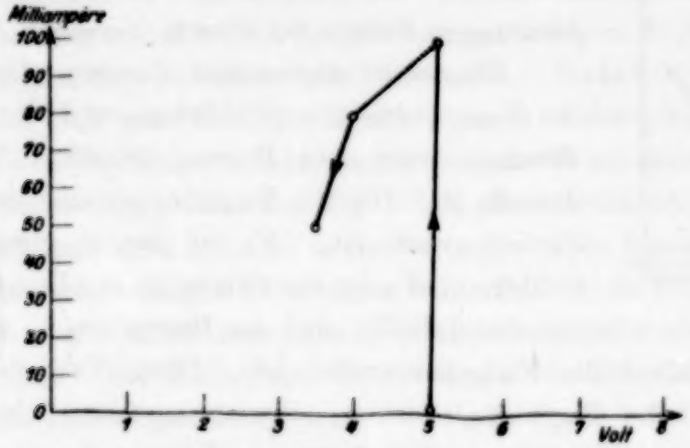


Fig. 3.

voltiger war oder nicht, und ohne daß nun durch die Schwingungen die Niedervoltigkeit vorgetäuscht wurde. Diese Schwingungen wurden daran erkannt, daß im Falle ihres Vorhandenseins das Parallelschalten der Kapazität von $2\,\mu$F Strom und Spannung änderte.

§ 3. Der Spannungsabfall im Glühdraht wurde bei dieser Versuchsanordnung dadurch gemessen, daß ein Voltmeter an die Stromzuführungen außerhalb des Hg-Gefäßes angelegt wurde. Bei dieser Meßmethode ergab sich also für den Spannungsabfall im Glühdraht ein zu großer Wert, weil noch der Abfall in den Zuleitungen, insbesondere der in den Platindrähten (an den Einschmelzstellen der Stromzuführungen in das Glasgefäß) mitgemessen wurde. Um zu prüfen, ob der Bogen auch noch unterhalb 3,5 Volt brennen könne, mußte der wesentlich kleinere Spannungsabfall im Glühfaden allein gemessen werden. Dies geschah in der Weise (vgl. Fig. 4), daß über die beiden Enden des 0,2 mm dicken Wolframglühdrahtes, die infolge ihrer niedrigeren Temperatur sowieso keine Elektronen emittierten, zwei Quarzröhrchen gestülpt wurden. An den einander zu-

gekehrten Enden dieser Röhrchen wurden zwei 0,1 mm dicke Wo-Drähte angebracht, die nun den Spannungsabfall desjenigen Teiles des Glühdrahtes, von dem allein die Elektronen ausgingen, maßen.

Mit dieser Versuchsanordnung gelang es bei einem Dampfdruck [1]) von 18 mm, entsprechend einer Temperatur des Hg-Gefäßes von 200° C. den Lichtbogen noch bei einer (zwischen dem negativen Ende des Glühdrahtes und der Hg-Oberfläche gemessenen) Spannung V_B von 2,25 Volt brennend zu erhalten. Dabei entfielen 1,7 Volt auf den Spannungsabfall im Glühdraht, der mit 7,7 Amp. geheizt wurde, d. h. mit dem maximalen Strom, den er vertrug, ohne durchzuschmelzen. Die Stromstärke im Lichtbogen betrug bei diesem Versuche 160 Milliamp.

Fig. 4.

Über den allgemeinen Zusammenhang zwischen der Temperatur des Glühfadens und der zugehörigen Brennspannung des Bogens orientiert Tabelle 1, in der als Maß für die Fadentemperatur der Heizstrom J_H angegeben ist. V_H ist der Spannungsabfall im Glühdraht, J_B ist der Strom im Hg-Bogen. Man sieht aus der Tabelle, daß der Bogen um so niedervoltiger brennt, je höher die Fadentemperatur ist. Diese Tatsache stellt eine charakteristische Eigenschaft dieses schwingungsfreien abnorm niedervoltigen Lichtbogens dar. Bei dem von Bär, v. Laue und Meyer untersuchten schwingenden und daher bloß scheinbar niedervoltigen Lichtbogen konnten im Gegensatz hierzu nur kleine Änderungen des Heizstromes vorgenommen werden. Bei größeren Änderungen setzten die

Tabelle 1.

V_H Volt	J_H Amp.	V_B Volt	J_B Milliamp.
0,018	1	76	—
0,67	5,2	78	1
0,75	5,4	76	5
0,85	5,65	67	26
0,95	5,85	51	65
1,0	6.2	33	103
1,13	6,55	14,1	144
1,2	6,85	4,2	169
1,4	7,3	3,0	169
1,7	7,7	2,25	158

[1]) Dieser Dampfdruck ist natürlich nur angenähert bekannt, weil in der Nähe des Glühfadens die Temperatur des Hg größer ist, so daß dieses stärker verdampft.

Schwingungen aus, und der Bogen sprang in den normal niedervoltigen über. Überhaupt muß bemerkt werden, daß der hier untersuchte schwingungsfreie Hg-Lichtbogen erst bei viel höheren Fadentemperaturen erhalten werden konnte, als es diejenigen waren, bei denen der Heliumbogen von Bär, v. Laue und Meyer untersucht worden war.

§ 4. Während diese Versuche über den Hg-Lichtbogen im Gange waren, erschien eine Arbeit von Holst und Oosterhuis[1]), in welcher gezeigt wird, daß auch in Argon und in Neon ein schwingungsfreier abnorm niedervoltiger Bogen vorkommen kann, und zwar brennt der Bogen in Argon (kleinste Anregungsspannung des Ar-Atoms = 11,6 Volt, Ionisierungsspannung = 15,3 Volt) noch bei 3,5 Volt und in Neon (kleinste Anregungsspannung = 16,7 Volt, Ionisierungsspannung = 21,5 Volt) noch bei 7,5 Volt Spannung zwischen den Elektroden. Holst und Oosterhuis bemerken, daß zum Bestehen dieses abnorm niedervoltigen Bogens eine besonders große Elektronendichte am Glühdraht notwendig ist, was mit unserer Beobachtung über den Hg-Bogen übereinstimmt. Es waren nun also insgesamt drei genauer untersuchte Beispiele für einen wirklichen abnorm niedervoltigen Lichtbogen bekannt, und als Bedingung für sein Auftreten war eine extrem hohe Glühfadentemperatur als notwendig gefunden worden. Bei Holst und Oosterhuis erreichte außerdem die Stromstärke im Lichtbogen die großen Werte von $^1/_2$ bis 1 Amp., während für das Bestehen des Hg-Bogens nur 100 bis 200 Milliamp. notwendig waren. Es ergab sich daher die Frage, ob nicht auch in Helium bei maximaler Heizung des Glühfadens ein wirklicher abnorm niedervoltiger Lichtbogen brennen kann.

Daraufhin angestellte Versuche waren zuerst erfolglos. Trotzdem die Glühtemperatur mehrmals so weit gesteigert wurde, daß der Glühfaden durchbrannte, und trotzdem der Lichtbogenstrom bis zu 2 Amp. betrug, konnte kein schwingungsfreier Bogen unterhalb 20 Volt erhalten werden. Dagegen ergab sich, daß auch bei diesen großen Stromstärken noch Schwingungen im Lichtbogen zu erhalten waren. Die kleinste hierbei am Gleichstromvoltmeter abgelesene Spannung betrug 11 Volt. Um zu entscheiden, ob ein reeller abnorm niedervoltiger Bogen in He überhaupt nicht bestehen könne, oder ob am Mißerfolg dieser ersten Versuche irgendwelche Nebenumstände die Schuld hatten, wurden nun zuerst die Versuche von Holst und Oosterhuis über den Argonbogen wiederholt, und dann wurden im nämlichen Gefäß unter möglichst gleichen

[1]) G. Holst und E. Oosterhuis, Physica 4, 42, 1924.

Versuchsbedingungen weitere Versuche mit dem He-Bogen angestellt. Das Argon wurde einer Bombe, die mit technischem Argon gefüllt war, entnommen und nach Gehlhoff[1]) in einer Kaliumzelle gereinigt. Der Gasdruck im Lichtbogengefäß betrug etwa 10 mm. Es zeigte sich jetzt, daß in Argon ein schwingungsfreier abnorm niedervoltiger Bogen, d. h. ein solcher, der mit weniger als 11,6 Volt Spannung brennt, leicht zu erhalten ist. Um aber auf die Brennspannung von Holst und Oosterhuis, nämlich auf 3,5 Volt herab zu kommen, war äußerste Reinheit des Gases notwendig. Dieselbe war deswegen nicht leicht zu erreichen, weil bei der starken Heizung des Glühfadens und der großen Bogenstromstärke die Metallteile des Gefäßes, in dem der Bogen brannte, dauernd Gas abgaben. Um diese Verunreinigungen, d. h., wie sich spektroskopisch zeigte, namentlich Wasserdampf und Hg-Dampf wegzubringen, wurde das Lichtbogenrohr zwischen zwei mit Goldschaum gefüllte U-Rohre, die in flüssige Luft tauchten, geschaltet. Auf diese Weise konnte in einem Glasgefäß, in dem nur der Spannungsabfall im Glühdraht selbst, nicht aber der in der Stromzuführung gemessen wurde — auf eine ähnliche Weise, wie bei der in § 3 für den Hg-Bogen beschriebenen Versuchsanordnung —, ein abnorm niedervoltiger Argonbogen noch bei 4 Volt Spannung (gemessen vom negativen Ende des Glühfadens an) erhalten werden. Hierbei betrug die Stromstärke im Bogen 0,43 Amp. Es zeigte sich ferner, daß die Minimalspannung, mit welcher der Bogen bei unveränderter Heizstromstärke und unveränderter Größe des Lichtbogenstromes brannte, in hohem Maße vom Gasdruck abhängig war; und zwar stieg die Brennspannung, wenn man mit dem Gasdruck von etwa 10 mm auf etwa 2 mm herabging, schnell bis auf 9 Volt.

In einem anderen Gefäße wurden jetzt nacheinander Versuche mit Argon und mit Helium angestellt. Bei den Versuchen mit Argon betrug der Gasdruck 8 mm. Die kleinste erreichbare Brennspannung war, diesmal gemessen einschließlich dem Spannungsabfall in den Stromzuführungen, 5 Volt, wovon aber 3,5 Volt auf den Spannungsabfall im Glühdraht entfielen. Der Bogenstrom betrug 0,44 Amp. Nach diesem Versuche wurde das Ar weggepumpt und dafür He (Gasdruck etwa 6 mm) eingelassen. Dasselbe war gereinigt durch ein U-Rohr mit Kokosnußkohle, welches schon bei den vorhergehenden He-Versuchen verwendet worden war, und außerdem durch die beiden unmittelbar vor und hinter dem Lichtbogengefäß befindlichen U-Rohre, die mit Goldschaum gefüllt waren. Alle

[1]) G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 271, 1911.

diese U-Rohre waren in flüssige Luft getaucht. Nun wurde bei derselben Heizstromstärke des Glühfadens wie bei den vorhergehenden Versuchen in Argon (nämlich 7,4 Amp. für einen Wolframdraht von 0,2 mm Durchmesser) der Heliumbogen erzeugt. Derselbe brannte bei einer Bogenstromstärke von 0,58 Amp. schwingungsfrei wiederum nur oberhalb 20 Volt. Mit Schwingungen dagegen brannte er bei einer mittleren, am Gleichstromvoltmeter abgelesenen Spannung von nur 9 Volt. Diese niedrige mittlere Spannung hängt wohl mit der größeren Reinheit des He-Gases und der dadurch bedingten größeren Lebensdauer der metastabilen angeregten He-Atome zusammen.

Jetzt wurde die Heizstromstärke noch weiter erhöht. Dadurch gelang es nun in der Tat bei einem Heizstrom von 7,7 Amp. und einer Bogenstromstärke von 0,96 Amp. einmal auf 17 Volt und einmal auf 16,5 Volt Brennspannung (einschließlich Spannungsabfall im Glühdraht) herab zu kommen. Bei weiteren Versuchen brannte der Glühdraht durch.

Zusammenfassung: 1. Der schon längere Zeit bekannte und mehrfach untersuchte niedervoltige Hg-Lichtbogen ist ein reeller abnorm niedervoltiger Lichtbogen und nicht bloß durch Schwingungen vorgetäuscht wie der von Bär, v. Laue und Meyer untersuchte He-Bogen. Immerhin können auch in ihm Schwingungen auftreten. 2. Im Gegensatz zu Hg-Dampf, sowie Ne und Ar, in welchen der abnorm niedervoltige Lichtbogen leicht zu erhalten ist und bei Spannungen von nur wenigen Volt brennt, läßt sich der abnorm niedervoltige Bogen in He nur bei der allerstärksten Heizung eines Wo-Glühdrahtes hervorbringen und brennt auch dann nur wenige Volt unterhalb der Anregungsspannung des He.

Herrn Prof. Edgar Meyer bin ich für viele Ratschläge sehr zu Dank verpflichtet.

Erst nach Abschluß dieser Versuche hat der Verfasser Kenntnis erhalten von einer Arbeit von Eckart und Compton[1]). Im Hauptteil derselben geben die Autoren eine ausführliche Darstellung ihrer Versuche über den schwingenden He-Bogen. In einem Nachtrag bei der Korrektur teilen sie mit, daß es ihnen bei intensiver Heizung des Glühdrahtes gelungen ist, in He und in Hg einen schwingungsfreien Lichtbogen deutlich unterhalb der kleinsten Anregungsspannung des He- bzw. Hg-Atoms zu erhalten. Eckart und Compton verweisen in ihrer Notiz dann auf einen Brief an Nature. Dieser[2]) enthält eine vorläufige Mitteilung

[1]) Carl Eckart und K. T. Compton, Phys. Rev. **24**, 97, 1924.
[2]) Dieselben, Nature **114**, 51 (12. Juli) 1924.

ihrer weiteren Versuche, die sich auf den abnorm niedervoltigen Lichtbogen in Argon beziehen, welchen sie nach einer Sondenmethode von Langmuir untersuchen. Dabei konnten die Autoren feststellen, daß sich um den Glühdraht eine positive Raumladung ausbildet, sodaß bei einer Spannung von 4 Volt zwischen Glühfaden und Anode doch eine Spannungsdifferenz von 11,5 Volt = Anregungsspannung des Ar zwischen Glühfaden und positiver Raumladung vorhanden war. Hiermit dürften wohl alle Fälle von abnorm niedervoltigen Lichtbogen aufgeklärt sein: die zur kumulativen Ionisation der Atome nötige Spannung wird entweder durch Schwingungen im Bogen oder durch eine positive Raumladung vor der Kathode geliefert.

Physikalisches Institut der Universität Zürich.

Eine röntgenographische Methode zur Messung der absoluten Dimensionen einzelner Kristalle in Körpern von fein-kristallinischem Bau.

Von N. Seljakow in Leningrad.

(Eingegangen am 23. Dezember 1924.)

Die Dimensionen einzelner Kristalle in fein-kristallinischen Körpern kann man nur dann mikroskopisch messen, wenn ihr Durchmesser größer als 10^{-4} cm ist.

Allerdings hat man es oft mit viel feineren Kristallen zu tun, und dann wird eine andere Meßmethode erforderlich. Dazu wäre die röntgenographische Methode geeignet. Man kann sie auf den Einfluß der Kristalldimensionen auf das Diffraktionsbild gründen, welches beobachtet wird, wenn ein schmales, monochromatisches Röntgenstrahlbündel den untersuchten fein kristallinischen Stoff durchdringt.

Die Verwaschenheit oder die Deutlichkeit der einzelnen Streifen auf dem Bilde, welches man mit Hilfe eines einfachen Diffraktionsgitters erhält, ist von der Anzahl der Linien des Gitters abhängig; eben dasselbe gilt in der Röntgenoptik, die Verwaschenheit der Streifen der Röntgenogramme von Debye erlaubt uns ein Urteil über die Anzahl der kristallographischen Flächen im Kristall zu bilden oder, was dasselbe ist, über die absoluten Kristalldimensionen.

Es sei nun λ die Wellenlänge eines homogenen schmalen parallelen Strahlenbündels, welches eine dünne Platte aus dem zu untersuchenden Material, einer uns wohlbekannten Kristallart, allgemein genommen vom triklinen System durchdringe, dessen Achsen durch die Vektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ bestimmt werden.

Der Einfachheit halber sehen wir von der Absorption im Stoffe ab. Wir setzen voraus, daß alle Kristalle gleich groß sind und im allgemeinen Falle des triklinen Systems die Gestalt eines schiefwinkligen Parallelepipedon besitzen, dessen Kantenlängen Ma_1, Ma_2 und Ma_3 betragen; ferner daß in dem durchstrahlten Volumen alle Orientierungen der Kristalle gleich wahrscheinlich sind.

Wir fixieren im Raume ein rechtwinkliges Koordinatensystem X, Y, Z. Der primäre Strahl möge mit Z zusammenfallen, die Kosinus der Winkel zwischen seiner Richtung und den Koordinatenachsen werden also ent-

sprechend 0, 0 und 1. Wir betrachten das in der Richtung α, β, γ zerstreute Strahlenbündel. Wir stellen uns ferner ein zweites allgemein schiefwinkliges Koordinatensystem vor, dessen Anfangspunkt mit dem des rechtwinkligen zusammenfällt, dessen Achsen X', Y' Z' den Gittertranslationen $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ parallel stehen. Die Winkel zwischen den Achsen werden mit λ, μ, ν bezeichnet. Das rechtwinklige System setzen wir als im Raume fest orientiert voraus, das mit dem Kristall fest verbundene schiefwinklige Koordinatensystem möge indessen relativ zum festen System ganz beliebig orientiert sein.

Die Intensität J des in der Richtung α, β, γ zerstreuten Strahles beträgt

$$J = \frac{|\psi|^2}{R^2} \frac{\sin^2 M \frac{A_1}{2}}{\sin^2 \frac{A_1}{2}} \cdot \frac{\sin^2 M \frac{A_2}{2}}{\sin^2 \frac{A_2}{2}} \cdot \frac{\sin^2 M \frac{A_3}{2}}{\sin^2 \frac{A_3}{2}}. \tag{1}$$

wo ψ eine Funktion des Winkels zwischen den einfallenden und zerstreuten Strahlen ist, R die Entfernung zwischen dem Koordinatenmittelpunkt und der Stelle bedeutet, wo die Intensität des sekundären Strahles direkt gemessen wird,

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= \varkappa\,[a_{1x}(\alpha-\alpha_0) + a_{1y}(\beta-\beta_0) + a_{1z}(\gamma-\gamma_0)],\\ A_2 &= \varkappa\,[a_{2x}(\alpha-\alpha_0) + a_{2y}(\beta-\beta_0) + a_{2z}(\gamma-\gamma_0)],\\ A_3 &= \varkappa\,[a_{3x}(\alpha-\alpha_0) + a_{3y}(\beta-\beta_0) + a_{3z}(\gamma-\gamma_0)], \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

$\varkappa = \frac{2\pi}{\lambda}$; a_{ix}, a_{iy}, a_{iz} ($i = 1, 2, 3$) sind die entsprechenden Projektionen der Vektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ auf das rechtwinklige Koordinatensystem.

Setzt man, wie oben angenommen,

$$\alpha_0 = 0, \quad \beta_0 = 0, \quad \gamma_0 = 1,$$

so ist offenbar

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= 2\varkappa \sin\frac{\Theta}{2} \cdot a_1 \cos\Theta_1,\\ A_2 &= 2\varkappa \sin\frac{\Theta}{2} \cdot a_2 \cos\Theta_2,\\ A_3 &= 2\varkappa \sin\frac{\Theta}{2} \cdot a_3 \cos\Theta_3. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Dabei ist Θ der Winkel zwischen dem primären und dem sekundären Strahl; a_1, a_2, a_3 die absolute Größe der Vektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$; Θ_1, Θ_2 und Θ_3 die Winkel zwischen dem Vektor $\vec{A}$ $[\alpha, \beta, (\gamma - 1)]$, dessen

absoluter Wert $2\sin\Theta/2$ beträgt und den Achsen des schiefwinkligen Systems. Damit der zerstreute Strahl die aus (1) folgende maximale Intensität $\frac{\psi^2 M^6}{B^2}$ erhält, müssen die Größen A_1, A_2, A_3 die Werte:

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= 2\pi h_1 n, \\ A_2 &= 2\pi h_2 n, \\ A_3 &= 2\pi h_3 n \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

erhalten, wobei h_1, h_2, h_3 und n ganze Zahlen sind.

Die Bedingung (4) verlangt bekanntermaßen, daß der Winkel Θ und die Richtungskosinus der Normalen der Netzebene mit den Kennziffern h_1, h_2, h_3 ganz bestimmte Werte annehmen; es muß nämlich die Bedingung $2d\sin\frac{\Theta}{2} = n\lambda$ erfüllt werden (d ist der Netzebenenabstand) und die betrachtete Netzebene muß die „Reflexionslage" in bezug auf den einfallenden und zerstreuten Strahl haben. Wir wollen noch die in (3) vorkommenden Winkel Θ_1, Θ_2, Θ_3 durch zwei unabhängige Winkel ausdrücken, welche die Lage des Vektors $\vec{A}$ in bezug auf das schiefwinklige Koordinatensystem des Kristalls bestimmen. Führen wir Polarkoordinaten mit $\vec{a}_3$ als Achse, φ als Polarabstand und $(\vec{a}_1, \vec{a}_3)$ als Nullebene des Azimuts ψ ein, so wird, wie leicht ersichtlich:

$$\left.\begin{aligned} \cos\Theta_1 &= \cos\varphi\cos\mu + \sin\varphi\sin\mu\cos\psi, \\ \cos\Theta_2 &= \cos\varphi\cos\lambda + \sin\varphi\sin\lambda\cos(\varkappa - \psi), \\ \cos\Theta_3 &= \cos\varphi, \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

wo $\varkappa$ den Winkel zwischen den Ebenen $(\vec{a}_1, \vec{a}_3)$ und $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ bedeutet. Die Bedingung (4) in (3) eingesetzt, liefert die gesuchten Werte Θ_0, φ_0, ψ_0, welche wir für den allgemeinen Fall nicht ausrechnen wollen.

Nun betrachten wir den Fall, daß die Winkel Θ, φ und ψ sich um die kleinen Größen h, $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$ von den Werten Θ_0, φ_0, ψ_0 unterscheiden, d. h. wir betrachten eine Richtung, welche wenig von der Richtung der maximalen Intensität abweicht, und gleichzeitig denken wir uns den Kristall aus der für die maximale Reflexion nötigen Lage ein wenig verschoben. Dann können wir die Ausdrücke (3) für die Größen A_1, A_2, A_3 folgendermaßen entwickeln:

$$\left.\begin{aligned} A_1' &= 2\pi n h_1 + a_{11}\Delta\varphi + a_{12}\Delta\psi + a_{13}h = 2\pi n h_1 + \Delta A_1, \\ A_2' &= 2\pi n h_2 + a_{21}\Delta\varphi + a_{22}\Delta\psi + a_{23}h = 2\pi n h_2 + \Delta A_2, \\ A_3' &= 2\pi n h_3 + a_{31}\Delta\varphi + a_{32}\Delta\psi + a_{33}h = 2\pi n h_3 + \Delta A_3, \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

wo die eingeführten Koeffizienten a_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$) folgende Werte haben

$$\left.\begin{aligned}
a_{11} &= 2\varkappa \sin\frac{\Theta_0}{2}\, a_1 (-\sin\varphi_0\cos\mu + \cos\varphi_0\sin\mu\cos\psi_0),\\
a_{21} &= 2\varkappa \sin\frac{\Theta_0}{2}\, a_2 [-\sin\varphi_0\cos\lambda + \cos\varphi_0\sin\lambda\cos(\omega-\psi_0)],\\
a_{22} &= 2\varkappa \sin\frac{\Theta_0}{2}\, a_2 \sin\varphi_0\sin\lambda\sin(\omega-\psi_0).\\
a_{12} &= -2\varkappa \sin\frac{\Theta_0}{2}\, a_2 \sin\varphi\sin\mu\sin\psi_0.\\
a_{13} &= \varkappa\cos\frac{\Theta_0}{2}\, a_1(\cos\varphi_0\cos\mu + \sin\varphi_0\sin\mu\cos\varphi_0)\,h.\\
a_{23} &= \varkappa\cos\frac{\Theta_0}{2}\, a_2[\cos\varphi_0\cos\lambda + \sin\lambda\sin\varphi_0\cos(\omega-\psi_0)]\,h,\\
a_{33} &= \varkappa\cos\frac{\Theta_0}{2}\, a_3\cos\varphi_0 h;\quad a_{31} = -2\varkappa\sin\frac{\Theta_0}{2}\, a_3\sin\varphi_0;\quad a_{32} = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Setzen wir diese Ausdrücke in (1) ein und entwickeln bis zu Größen zweiter Ordnung, so erhalten wir zunächst

$$J = \frac{\psi^2}{R^2}\, M^6\left[1 - \frac{M^2-1}{12}(\Delta A_1^2 + \Delta A_2^2 + \Delta A_3^2)\right], \tag{8}$$

woraus sich durch Einsetzen der Werte von ΔA_1, ΔA_2, ΔA_3 ergibt

$$J = \frac{\psi^2}{R^2}\, M^6\left[1 - \frac{M^2-1}{12}(A\Delta\varphi^2 + 2B\Delta\varphi\Delta\psi + C\Delta\psi^2 + 2Dh\Delta\varphi + 2Eh\Delta\psi + h^2F)\right]. \tag{9}$$

Die Koeffizienten A, B, C, D, E, F sind aus den a_{ik} (7) leicht zu berechnen. Der erhaltene Ausdruck (9) läßt sich ebenfalls bis auf Glieder zweiter Ordnung genau durch

$$J = \frac{\psi^2}{R^2}\, M^6 e^{-\frac{M^2-1}{12}(Ax^2 + 2Bxy + Cy^2 + 2hDx + 2hEy + h^2F)} \tag{10}$$

darstellen, wo für die weitere Rechnung die Größen $\Delta\varphi$ und $\Delta\psi$ durch x und y bezeichnet sind.

Wir haben jetzt dem Kristall alle mögliche Lagen zu erteilen und die Summe der Intensitäten in der festgehaltenen Richtung $\Theta + h$ zu bilden. Jede beliebige Lage des Kristalls wird bekanntlich durch drei unabhängige Winkel bestimmt; als solche wollen wir die eingeführten Winkel φ und ψ benutzen, welche die Lage des raumfesten Vektors $\vec{A}$

in bezug auf die Kristallachsen fixieren und somit die Lage des Kristalls bis auf eine beliebige Drehung um $\vec{A}$ bestimmen. Die Formeln (5) zeigen aber, daß die Intensität von dieser Drehung nicht abhängt; die Integration nach diesen Winkeln wird also bloß den konstanten Faktor 2π zur Folge haben. Was die Integration nach φ und ψ betrifft, so wird der genaue Ausdruck für J (1) ebenso wie der angenäherte (9) bei einigermaßen großen $\Delta\varphi$ u $\Delta\psi$ praktisch gleich Null [1]). Daher können wir für das Raumwinkelelement $\sin\varphi\, d\varphi\, d\psi$, welchem die Anzahl der so orientierten Kristalle proportional ist, $\sin\varphi_0\, d\varphi\, d\psi$ oder $\sin\varphi_0\, dx\, dy$ schreiben, was für die von Null verschiedenen Integrationselemente richtig und für die übrigen unwesentlich ist.

Aus demselben Grunde können wir die Integration für die Variablen x und y auf die Grenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ ausdehnen.

Die gesuchte Intensität wird also proportional dem Ausdruck

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-\frac{M^2-1}{12}(Ax^2+2Bxy+Cy^2+2hDx+2hEy+h^2F)}\, dx\, dy.$$

Dies Integral läßt sich leicht auswerten und die gesuchte Intensität wird proportional zu

$$e^{-\frac{M^2-1}{12}h^2 g},$$

wo

$$g = \frac{\begin{vmatrix} A & B & D \\ B & C & E \\ D & E & F \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A & B \\ B & C \end{vmatrix}}$$

$$A = a_{11}^2 + a_{21}^2 + a_{31}^2$$

$$B = a_{11}a_{12} + a_{21}a_{22} + a_{31}a_{32} \text{ usw.}$$

Es läßt sich zeigen, daß der Ausdruck für g folgendermaßen geschrieben werden kann

$$g = \varkappa^2 a_1^2 \cos^2\frac{\Theta_0}{2}\cdot N,$$

wo N nur von den Achsenverhältnissen a_2/a_1, a_3/a_1, den Achsenwinkeln λ, μ, ν und den Winkeln φ_0, ψ_0 abhängt. Die Halbwertsbreite des Maximums folgt aus

$$2h = 2\,\frac{\sqrt{3\lg n\ 2}}{\pi}\,\frac{1}{D\cos\frac{\Theta_0}{2}}\,\frac{1}{\sqrt{N}}.$$

[1]) Diese Behauptung läuft darauf hinaus, daß wir in dem Produkt der Quadrate der drei Beugungsfunktionen [in (1)] nur die zentralen Maxima in Betracht ziehen, deren Verlauf wir durch die Exponentialfunktion wiedergeben.

Darin ist $D = a_1 \sqrt{M^2 - 1}$, wofür in den meisten Fällen genügend angenähert Ma gesetzt werden kann.

Für das kubische Kristallsystem vereinfachen sich die Rechnungen bedeutend, weil

$$a_1 = a_2 = a_3 = a, \quad \lambda = \mu = \nu = \frac{\pi}{2}, \quad \sqrt{N} = 1$$

ist, und wir erhalten

$$2h = 2\,\frac{\sqrt{3\,lgn\,2}}{\pi}\,\frac{1}{Ma\cos\frac{\Theta_0}{2}}$$

P. Scherrer hat 1918 ohne Beweis die Formel

$$2h = 2\,\sqrt{\frac{lgn\,2}{\pi}}\,\frac{1}{D\cos\frac{\Theta_0}{2}}$$

mitgeteilt, sie unterscheidet sich von der unserigen nur um etwa 2 Proz.

Es sei mir zuletzt erlaubt Herren Akad. A. F. Joffe und Prof. V. R Bursian meinen Dank für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen und ihre wertvollen Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit auszusprechen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Über die Komplexstruktur der Röntgenfunkenspektren.

Von **Gregor Wentzel** in München.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 23. Dezember 1924.)

Wir versuchen im folgenden, die Komplexstruktur der Röntgenfunkenspektren, die experimentell schwer zugänglich ist, aus den bekannten Gesetzen der Röntgenbogenspektren und der optischen Spektren vorauszusagen.

§ 1. Das Termschema der Röntgenspektren besitzt, was die Unterteilung und die Kombinationsmöglichkeiten der Terme anlangt, eine weitgehende Verwandtschaft zu dem Termschema der Alkalispektren. In Tabelle 1 haben wir jeweils entsprechende Röntgen- und Alkaliterme

Tabelle 1[1]).

$k=1,\ j=1$		K_{11} $1s$	L_{11} $2s$	M_{11} $3s$	N_{11} $4s$	O_{11} $5s$
$k=2$	$j=1$	—	L_{21} $2p_1$	M_{21} $3p_1$	N_{21} $4p_1$	O_{21} $5p_1$
	$j=2$	—	L_{22} $2p_2$	M_{22} $3p_2$	N_{22} $4p_2$	O_{22} $5p_2$
$k=3$	$j=2$	—	—	M_{32} $3d_2$	N_{32} $4d_2$	O_{32} $5d_2$
	$j=3$	—	—	M_{33} $3d_3$	N_{33} $4d_3$	O_{33} $5d_3$
$k=4$	$j=3$	—	—	—	N_{43} $4f_3$	— $5f_3$
	$j=4$	—	—	—	N_{44} $4f_4$	— $5f_4$

untereinander geschrieben, so daß zwei Röntgenterme dann und nur dann miteinander kombinieren, wenn die darunterstehenden Alkaliterme miteinander kombinieren (nach der Auswahlregel $k \to k \pm 1$, $j \to j, j \pm 1$). Diese Verwandtschaft, die dem Verf. im Anschluß an seine Systematik der Röntgenspektren[2]) auffiel, schien zuerst bloßer Zufall; sie widersprach nämlich der relativistischen Theorie der regulären Dubletts, indem

[1]) Nach dem Vorgang von Sommerfeld (Atombau u. Spektrallinien, 4. Aufl., 1924) unterscheiden wir die Röntgenterme durch Doppelindizes (k, j).

[2]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **6**, 84, 1921.

sie das Azimutalquantum k der relativistischen Theorie Sommerfelds mit der „inneren", nicht mit der azimutalen Quantenzahl der Alkalispektren in Parallele setzte. Inzwischen aber haben Landé [1]), Bowen und Millikan [2]) gezeigt, daß auch die optischen Dubletts $(p_1 p_2)$, $(d_2 d_3)$ in gewissem Sinne dem regulären (relativistischen) Dublettgesetz gehorchen: danach kann es kaum zweifelhaft sein, daß der Parallelismus in Tabelle 1 kein Zufall ist, sondern einen tieferen theoretischen Sinn hat. Weitere Argumente zugunsten dieser Auffassung findet man bei Landé (l. c.) und Sommerfeld [3]). Ohne uns auf modellmäßige Überlegungen einzulassen, identifizieren wir demnach formal die „azimutale" Quantenzahl (k) der Röntgenterme mit der „inneren" Quantenzahl (j) der Alkaliterme, andererseits die „Grundquantenzahl" (m) der Röntgenterme mit der „azimutalen" Quantenzahl (k) der Alkaliterme. Dann können wir die in Tabelle 1 dargestellte Gesetzmäßigkeit etwa so formulieren: Eine einfach ionisierte Schale des Atominnern hat die gleichen Term- und Kombinationsmöglichkeiten wie ein einzelnes Valenzelektron. Oder auch: Ein fehlendes Elektron einer Schale ist bezüglich des Spektrums äquivalent mit einem vorhandenen Serienelektron [4]).

Es liegt nahe, hieraus extrapolatorisch zu folgern: Eine i-fach ionisierte Schale hat die gleichen Term- und Kombinationsmöglichkeiten wie ein Atom mit i Valenzelektronen. Z. B. erwarten wir im Röntgenspektrum zweiter Art [5]), wo wir es mit doppelt ionisierten Schalen zu tun haben, eine Triplettfeinstruktur ähnlich der der Erdalkalispektren [6]).

Natürlich werden sich die Terme der fehlenden von denjenigen der vorhandenen Elektronen im Vorzeichen unterscheiden; d. h. es wird eine Umkehrung in der energetischen Reihenfolge der Terme

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **24**, 88 u. **25**, 46, 1924.

[2]) I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **23**, 764 u. **24**, 209, 1924.

[3]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 317.

[4]) Diese Deutung scheint uns näherliegend als diejenige von Landé (ZS. f. Phys. **24**, 93, 1924), nach welcher sich eine Schale von z Elektronen bei der Ionisation in eine $(z-2)$-fache Schale und 1 Serienelektron aufspaltet.

[5]) Unter Röntgenspektrum i-ter Art verstehen wir nach dem Vorgang von Bohr und Coster (ZS. f. Phys. **12**, 373, 1923) das Spektrum eines innen i-fach ionisierten Atoms, also dasselbe, was Verf. früher als Funkenspektrum $(i-1)$-ter Ordnung bezeichnete.

[6]) Nach der Auffassung von Landé (vgl. Fußnote 4) sollte das Röntgenspektrum zweiter Art nur einfache Terme haben [entsprechend eindeutig definierten $(z-2)$-fachen Schalen]. Dagegen spricht, daß sowohl $L\alpha$ als $L\beta$ Funkensatelliten haben.

eintreten. In der Tat sind die Röntgendubletts „verkehrte" Dubletts; z. B. liegen die Terme $L_{21}\,L_{22}$ energetisch umgekehrt wie die ihnen entsprechenden Alkaliterme $p_1\,p_2$ ($L_{21} > L_{22}$, aber $s - p_1 < s - p_2$). Die von uns erwarteten Röntgentripletts zweiter Art müssen gleichfalls „verkehrt" sein.

§ 2. Zu gleichen Folgerungen können wir noch auf einem anderen Wege gelangen. Grotrian[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß wir die der einfach ionisierten L-Schale entsprechenden Terme als Seriengrenzen des Neon-Bogenspektrums (Ne I) wiederfinden; diese sind zugleich die Grundterme des Neon-Funkenspektrums (Ne II)[2]) und im Sinne des Kossel-Sommerfeldschen Verschiebungssatzes auch die Grundterme des Fluorspektrums (F I). In gleicher Weise müssen wir die Terme der doppelt ionisierten L-Schale als Seriengrenzen der Spektren Ne II und F I bzw. als Grundterme der Spektren Ne III, F II, O I wiederfinden (vgl. die schematische Figur). Von diesen Spektren ist bisher nur das Sauerstoff-Bogenspektrum termmäßig analysiert. Nach den Untersuchungen von Hopfield[3]) und Laporte[4]) besitzt dieses als Grundterm einen sehr tiefen „verkehrten" Triplett-P-Term P_0, P_1, P_2. Ein entsprechender dreifacher „verkehrter" Term mit $k = 2$, $j = 0, 1, 2$ muß allgemein im Röntgenspektrum zweiter Art auftreten. Bezeichnen wir Röntgenterme, die zu einer doppelt ionisierten L-Schale gehören, allgemein mit L^2, so müssen wir (in Analogie zu der Bezeichnung L_{kj} für die Terme erster Art) jenen Tripletterm zweiter Art $(L^2)_{20}$, $(L^2)_{21}$, $(L^2)_{22}$ schreiben[5]). Man

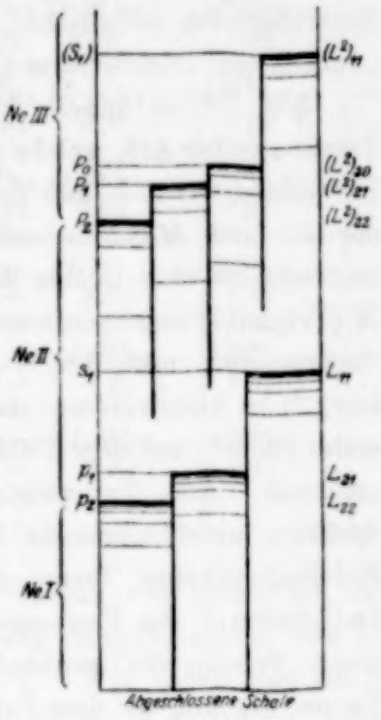


Fig. 1.

[1]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **8**, 116. 1921.

[2]) Vgl. G. Wentzel, Phys. ZS. **24**, 104, 1923.

[3]) J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. **59**, 114, 1924.

[4]) O. Laporte, Naturwissensch. **12**, 598, 1924.

[5]) Hiernach muß man sagen: Im Grundzustand des O-Atoms befinden sich dessen sechs L-Elektronen im $(L^2)_{22}$-Zustand; durch geringe Anregung können sie in den $(L^2)_{21}$- oder in den $(L^2)_{20}$-Zustand übergeführt werden. Ob man überdies noch sagen kann, daß jene sechs Elektronen sich zu je zweien auf die „Bahnen" L_{22}, L_{21}, L_{11} verteilen, wie E. C. Stoner (Phil. Mag. **48**, 719, 1924)

beachte, daß der Term „verkehrt" ist, im Gegensatz zu den „regelrechten" Erdalkali-p-Termen, so wie wir es nach der Schlußbemerkung von § 1 erwarten müssen. Hypothetisch führen wir überdies einen Term $(L^2)_{11}(S_1)$ ein.

Ganz analoge Schlüsse kann man für die M-Schale aus dem Bogenspektrum von Schwefel ziehen. Auch hier existiert ein tiefliegender „verkehrter" Triplett-P-Term [1]), welcher hinsichtlich seines Intervallverhältnisses und seiner Kombinationen genau dem obenerwähnten Sauerstoffterm entspricht. Im Röntgenspektrum haben wir also einen „verkehrten" Tripletterm $(M^2)_{20}$, $(M^2)_{21}$, $(M^2)_{22}$ zu erwarten.

§ 3. Eine andere Frage ist die nach der Feinstruktur solcher Terme zweiter Art, welche zwei je einfach ionisierten Schalen entsprechen. Betrachten wir z. B. den Term „LM", welcher bei je einfacher Ionisation der L- und M-Schale auftritt. Der Verf. äußerte früher [2]) die Vermutung, daß sich in ihm die Feinstrukturen der Terme L (Dublett) und M (Triplett?) superponieren. Man könnte etwa daran denken, eine solche Superposition nach dem Verzweigungsprinzip von Landé und Heisenberg [3]) zu konstruieren; danach würden sich auf dem L_{11}-Term „Terme erster Stufe", auf dem Dublett $(L_{21}\, L_{22})$ dagegen „Terme zweiter Stufe" aufbauen. Das Verzweigungsprinzip hat sich aber bei den optischen Spektren nicht allgemein bewährt [4]); insbesondere kennt man in den Erdalkalispektren Terme p' und d', die sich nachweislich auf einem Dubletterm d des Funkenspektrums aufbauen [5]) und im Widerspruch zu jenem Prinzip die gewöhnliche Triplettstruktur haben, genau wie die Terme, die sich auf dem Funken-s-Term aufbauen. In jenen Termen p', d' macht sich die Dublettstruktur des Funken-d-Terms in keiner Weise geltend. Desgleichen müssen wir annehmen, daß die Dublettnatur des L-Terms im Term LM nicht zur Geltung kommt. Wir wollen im folgenden als einfachstes KM, LM und M^2 die gleiche Komplexstruktur zuschreiben [6]).

möchte, ist eine weitere Frage. Zunächst wird man j-Werte nicht einem einzelnen Elektron, sondern einer ganzen Schale bzw. dem ganzen Atom zuordnen. Vgl. aber die Diskussion dieser Frage bei A. Sommerfeld, Phys. ZS. 1925 (im Erscheinen).

[1]) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **22**, 523, 1923.

[2]) G. Wentzel, Ann. d. Phys. **73**, 650, 1924.

[3]) A. Landé und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924.

[4]) Man vergleiche die Diskussion: A. Landé, ZS. f. Phys. **27**, 149, 1924; O. Laporte und G. Wentzel, ebenda **31**, 335, 1925.

[5]) G. Wentzel, Phys. ZS. **24**, 104, 1923; **25**, 182, 1924.

[6]) Wir lassen also das Prinzip der Superposition bzw. der Verzweigung fallen, wenigstens bezüglich der Konstruktion des Spektrums von n Valenz-

§ 4. Auf Grund der in §§ 1, 2 und 3 gewonnenen Anhaltspunkte versuchen wir in Tabelle 2 eine allgemeine Voraussage der Röntgenterme zweiter Art. Wir halten daran fest (vgl. § 2), daß das Spektrum

Tabelle 2.

$k=1,\ j=1$	$(K^2)_{11}$ $1s$	$(KL)_{11}$ $2s$	$(KM)_{11}\cdots$ $3s\ \ldots$		$(L^2)_{11}$ $2s'$	$(LM)_{11}\cdots$ $3s'\ \ldots$	$(M^2)_{11}\cdots$ $3s''\ \ldots$	$\ldots$ $\ldots$
$k=2,\ j=0$	—	$(KL)_{20}$	$(KM)_{20}\cdots$		$(L^2)_{20}$	$(LM)_{20}\cdots$	$(M^2)_{20}\cdots$	$\ldots$
	—	$2p_0$	$3p_0\ \ldots$		$2p'_0$	$3p'_0\ \ldots$	$3p''_0\ \ldots$	$\ldots$
$k=2,\ j=1$	—	$(KL)_{21}$	$(KM)_{21}\cdots$		$(L^2)_{21}$	$(LM)_{21}\cdots$	$(M^2)_{21}\cdots$	$\ldots$
	—	$2p_1$	$3p_1\ \ldots$		$2p'_1$	$3p'_1\ \ldots$	$3p''_1\ \ldots$	$\ldots$
$k=2,\ j=2$	—	$(KL)_{22}$	$(KM)_{22}\cdots$		$(L^2)_{22}$	$(LM)_{22}\cdots$	$(M^2)_{22}\cdots$	$\ldots$
	—	$2p_2$	$3p_2\ \ldots$		$2p'_2$	$3p'_2\ \ldots$	$3p''_2\ \ldots$	$\ldots$
$k=3,\ j=1$	—	—	$(KM)_{31}\cdots$		—	$(LM)_{31}\cdots$	$(M^2)_{31}\cdots$	$\ldots$
	—	—	$3d_1\ \ldots$		—	$3d'_1\ \ldots$	$3d''_1\ \ldots$	$\ldots$
$k=3,\ j=2$	—	—	$(KM)_{32}\cdots$		—	$(LM)_{32}\cdots$	$(M^2)_{32}\cdots$	$\ldots$
	—	—	$3d_2\ \ldots$		—	$3d'_2\ \ldots$	$3d''_2\ \ldots$	$\ldots$
$k=3,\ j=3$	—	—	$(KM)_{33}\cdots$		—	$(LM)_{33}\cdots$	$(M^2)_{33}\cdots$	$\ldots$
	—	—	$3d_3\ \ldots$		—	$3d'_3\ \ldots$	$3d''_3\ \ldots$	$\ldots$
$k=4$	—	—	— $\ldots$		—	— $\ldots$	— $\ldots$	$\ldots$

zweiter Art dem Triplett-Seriensystem der Erdalkalien analog ist, daß es also keine Terme besitzt, welche etwa den Singulettermen von Ca oder den Quintettermen von O entsprechen [1]). Wir haben deshalb in Tabelle 2 nur ein Triplettsystem angeführt; sollten sich später andere

elektronen aus dem von $n-1$ Elektronen und des Spektrums von n-fach ionisierten Schalen aus dem von $n-1$-fach ionisierten. Dagegen besteht das Landé-Heisenbergsche Verzweigungsprinzip anscheinend zu Recht in dem bei Neon vorliegenden Falle, wo zu einer ionisierten Edelgasschale („verkehrter" Grundterm?) ein äußeres Serienelektron hinzukommt.

[1]) Während in den optischen Spektren die verschiedenen Seriensysteme mehr oder weniger gleichberechtigt auftreten, wird im Röntgenspektrum eines derselben unter dem Einfluß der starken Kernladung eine bevorzugte Stellung einnehmen. Eine derartige ordnende Wirkung der erhöhten Kernladung macht sich schon in den sichtbaren Spektren beim Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum bemerkbar. Z. B. finden Meggers, Kiess und Walters (Journ. Opt. Soc. Amer. **9**, 355, 1924), daß in den Funkenspektren von Sc^+ bis Mn^+, im Gegensatz zu den entsprechenden Bogenspektren, die Systeme höchster Multiplizität eine bevorzugte Rolle spielen (wahrscheinlich immer den Grundterm enthalten). Z. B. ist der Grundterm von Ca I ein Singulett-S-Term, der von Sc II aber ein Triplett-d-Term. Um so mehr muß, wie wir oben annehmen, das Triplettsystem im Röntgenspektrum zweiter Art bevorzugt sein.

Systeme nachweisen lassen, so ist leicht zu sehen, wie die Tabelle zu erweitern wäre. Die Zeichen s', p', d', s'', p'', d'' sollen auf die Analogie der betreffenden Röntgenterme zu den obenerwähnten p'-, d'-Termen der Erdalkalien hinweisen; sie dürfen aber nicht zu wörtlich aufgefaßt werden, da sich die Analogie natürlich nicht bis in die modellmäßigen Einzelheiten erstreckt.

Ist die Tabelle 2 im Prinzip richtig, so wird das Röntgenspektrum zweiter Art linienreicher sein als das Spektrum erster Art. Doch ist es wegen der hohen Anregungsbedingungen nicht zu verwundern, daß bisher nur einige wenige Funkenlinien bekannt sind. Man muß bedenken, daß die Röntgenfunkenspektroskopie heute erst so weit ist wie die gewöhnliche Röntgenspektroskopie zur Zeit von Moseley. Wir wollen zusehen, ob uns die spektroskopischen Erfahrungen im optischen Gebiete nicht Hinweise liefern, wo wir die noch ausstehenden schwächeren Röntgenfunkenlinien zu suchen haben.

§ 5. In früheren Arbeiten[1]) hat der Verfasser gezeigt, daß die Linien $K\alpha_3$, α_4 den Übergängen $KL - L^2$ bzw. $K^2 - KL$ entsprechen[2]). Diese Linien sind aber bisher nur bei den leichtesten Elementen getrennt beobachtet worden, wo die Komplexstruktur, d. h. das L-Dublett $K\alpha_1\alpha_2$, noch nicht auflösbar ist. Bei schweren Elementen fallen α_3 und α_4 praktisch mit α_1 zusammen. Da aber α_3, α_4 nach unserer Auffassung eine reichere Feinstruktur haben als α_1, halten wir es nicht für ausgeschlossen, daß man bei schwereren Elementen, wo die Feinstruktur auflösbar ist, wieder Funkenlinien findet.

Betrachten wir zunächst α_4. Nach Tabelle 2 sind auf Grund der Auswahlregeln für k und j drei Übergänge $K^2 - KL$ möglich:

$$\alpha_4 = K_{11}^2 - KL_{22}, \quad \alpha_4' = K_{11}^2 - KL_{21}, \quad \alpha_4'' = K_{11}^2 - KL_{20}.$$

Nach den Intensitätsregeln für optische Spektren[3]) sollten sich ihre Intensitäten verhalten wie $5 : 3 : 1$. Nimmt man an, daß das eine Triplettintervall $KL_{21} - KL_{22}$ ungefähr gleich dem L-Dublettintervall $L_{21} - L_{22}$

[1]) G. Wentzel, Ann. d. Phys. **66**, 437, 1921; **73**, 647, 1923.

[2]) Die Versuche von E. Bäcklin (ZS. f. Phys. **27**, 30, 1924) widerlegen diese Auffassung nicht. Zunächst besteht noch ein Widerspruch zwischen den Experimenten von Coster (Phil. Mag. **44**, 568, 1922) und Bäcklin. Stellt es sich aber wirklich heraus, daß der Zustand K^2 auch angeregt wird, wenn ein einzelnes Kathodenstrahlelektron noch nicht die dazu nötige Energie besitzt, so muß eben angenommen werden, daß die Anregungsenergie von zwei Elektronen bestritten wird. Hierüber kann nur die Untersuchung der Anregung in Abhängigkeit von den zwei Parametern Spannung und Stromdichte entscheiden.

[3]) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 649.

des Bogenspektrums ist, so würde α_4 auf α_1, α_4' auf α_2 zu liegen kommen, und α_4'' würde noch etwas weicher als α_2 sein, und zwar müßte nach der Intervallregel $(\alpha_2 - \alpha_4'') \sim \frac{1}{2}(\alpha_1 - \alpha_2)$ sein. Vielleicht ist der weiche α_2-Begleiter von Duane und Stenström[1]) (α_3) mit unserem α_4'' (oder α_4'?) identisch. Seine geringe Intensität und sein Abstand von α_2 stimmt gut mit unserer Erwartung. Duane und Stenström selbst glaubten die auswahlmäßig verbotene Bogenlinie $K - L_{11}$ gefunden zu haben; gegen diese Deutung des Satelliten spricht aber der Umstand, daß er niemals bei leichteren Elementen als Wolfram (Mo, Cu) beobachtet worden ist[2]), wo er doch nach dem Gesetz der irregulären Dubletts leichter von α_2 trennbar wäre. Nach unserer Auffassung dagegen müßte der Abstand $(\alpha_4' \alpha_4'')$ das reguläre Dublettgesetz $\Delta\lambda = \text{const}$ befolgen, und dann ist es sehr plausibel, daß α_4'' in der Gegend von Rh, Mo nicht mehr von α_2 getrennt werden kann. Dies um so mehr, als α_4'' und α_4' bei leichteren Elementen, wo die „relativistische" hinter der „Ionisationsfeinstruktur" zurücktritt, die Bogenlinien α_2 und α_1 überschneiden müssen. Ein derartiges Überschneiden der α_1-Linie durch einen Funkensatelliten ist auch tatsächlich vor kurzem von V. Dolejšek[3]) festgestellt worden. Letzterer Satellit hängt vermutlich eng mit dem von Duane und Stenström gefundenen zusammen.

Bei der Linie $\alpha_3 = KL - L^2$ kann man wegen des Auswahlprinzips in k im Zweifel sein. Vermutlich gilt hier die Regel $k \longrightarrow k$ von Laporte[4]), so daß man eine typische (pp')-Gruppe $KL_{2i} - L_{2j}^2$ und eine Linie $KL_{11} - L_{11}^2$ erhält. Möglicherweise hängen auch diese Gruppen mit der Duane-Stenströmschen Linie zusammen.

Die M-Feinstruktur ist zu eng, als daß sie viel Einfluß auf die K-Serie haben könnte.

§ 6. In der L-Serie findet man an Hand der Tabelle 2 zunächst, was die Kombinationen zwischen Termen mit $k = 1$ und $k = 2$ anlangt, eine weitgehende Übereinstimmung mit der K-Serie. Den Bogenlinien $K\alpha_1$, α_2 entsprechen hier die Linien $L\varphi$, φ' (β_3, β_4). Da aber an diesen Linien bisher noch keine Funkenfeinstruktur beobachtet worden ist, müssen wir annehmen, daß dieselbe bei den üblichen Anregungsmethoden nicht stark genug zur Geltung kommt.

---

[1]) W. Duane und W. Stenström, Proc. Nat. Acad. **6**, 477, 1920.

[2]) Vgl. etwa V. Dolejšek, C. R. **174**, 443, 1922; A. Dauvillier, ebenda S. 445.

[3]) Nach freundlicher Mitteilung an Prof. Sommerfeld.

[4]) O. Laporte, Phys. ZS. **24**, 510, 1923 und ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924.

Die beste Aussicht auf experimentelle Prüfung haben wir bei denjenigen Funkenlinien, die an die intensiven Bogenlinien $L\alpha\beta\gamma\delta$ angeschlossen sind. Bei α und γ kennt man je zwei Funkensatelliten ($\alpha_3\alpha_4$, $\beta_{11}\beta_{12}$), bei β und δ je einen $[\beta_{13}, \gamma_7]$[1]). Nach Tabelle 2 erwarten wir u. a. Liniengruppen $L^2 - LM$, $L^3 - LN$ vom Typus der „vollständigen Tripletts“ (pd); wir glauben, daß α_4, β_{13} bzw. β_{12}, γ_7 zu diesen Gruppen gehören. Der Rest der komplizierten Feinstruktur bei $\alpha(\alpha_3, \alpha_1')$ gehört wohl zu der Gruppe $LM - M^2$ (dd' ?).

Schlußbemerkung. Es versteht sich von selbst, daß die in §§ 5 und 6 ausgesprochenen Vermutungen nur einen ersten orientierenden Versuch in dieser Richtung darstellen. Aber wenn sich auch die hier vorgeschlagene Liniendeutung nicht bewähren sollte, würden wir doch nach allen neueren spektroskopischen Erfahrungen an der These festhalten müssen, daß das Röntgenspektrum zweiter Art den Charakter eines Triplettspektrums besitzt, und daß die höheren Funkenspektren entsprechende Multiplizitäten aufweisen. Der experimentellen Prüfung dieser These stehen große Schwierigkeiten entgegen, da die von Natur sehr schwachen Röntgenfunkenlinien in der Mehrzahl von den intensiven Bogenlinien oder bei stärkerer Anregung durch das kontinuierliche Spektrum verdeckt werden. Einen großen Fortschritt würde die direkte Beobachtung der Terme zweiter Art als Absorptionskanten oder Anregungsgrenzen (mittels Photoelektronen) bedeuten.

München, Institut für theoretische Physik, Dezember 1924.

---

[1]) Vgl. D. Coster, Phil. Mag. **43**, 1070; **44**, 546, 1922.

Zur Frage der Systeme, welche den Zustandsgleichungen von der Form $p = T\varphi(v) + \psi(v)$ zugeordnet sind.

Von **N. J. Koltschin** in Leningrad.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1924.)

Im Anfang der Arbeit wird, unter Bezugnahme auf den ersten Aufsatz von W. Jazyna, darauf aufmerksam gemacht, wo und in welcher Weise in dem von ihm benutzten graphischen Beweise Bedingungen eintreten, welche die Allgemeingültigkeit des sogenannten „reziproken Theorems" beschränken; zugleich wird gegen die Schlußfolgerungen Jazynas, daß in einigen Fällen die Zustandsgleichung selbst an sich dem II. Hauptsatze widersprechen kann, Stellung genommen. Zum Schluß wird hinsichtlich des zweiten Aufsatzes Jazynas darauf hingewiesen, daß, obgleich ein Beispiel bekannt ist, in welchem die formalen Betrachtungen im labilen, nicht existierenden Zustandsbereiche durch das Experiment bestätigte Resultate führen, doch im gegebenen Falle die Aufgabe gelöst wird, auch ohne daß sie aus dem Bereiche des labilen Zustandes heraustritt.

In einem früheren Bande dieser Zeitschrift[1]) ist ein Aufsatz von W. Jazyna erschienen, in welchem er den Beweis des sogenannten „reziproken Theorems" erbracht hat (wenn $c_v = f(T)$ ist, ist U gleichfalls nur eine Funktion von T). In einem zweiten Aufsatze[2]) macht derselbe Verfasser darauf aufmerksam, daß dem Beweise dieses Theorems eine latente Bedingung vom Zusammenfallen der Nullpunktisotherme $T = 0$ mit der Nulldruckisobare $p = 0$ zugrunde liegt; nur durch Erfüllung dieser Bedingung wird die Richtigkeit des reziproken Theorems bestätigt.

Ich werde nachweisen, an welcher Stelle des Beweises die genannte latente Bedingung auftritt und zugleich gegen einige Schlußfolgerungen des Autors Stellung nehmen.

Es scheint, daß Jazyna, ohne irgendwelche nachträgliche Bedingungen — außer daß $c_v = f(T)$ — zu stellen, zunächst rein analytisch mit dem I. Hauptsatz zum Resultat

$$U = f_1(T) + f_2(v)$$

kommt. Darauf erhält er, sich zur Betrachtung des Prozesses im pv- und ST-Diagramm wendend, mit dem II. Hauptsatz

$$U = f_1(T), \quad \text{d. h.} \quad f_2(v) = 0.$$

[1]) ZS. f. Phys. **25**, 133, 1924.
[2]) Ebenda **27**, 254, 1924.

Nach Erreichen dieses Ergebnisses überlegt der Autor, welche Zustandsgleichungen im Widerspruch zum II. Hauptsatze stehen, und findet z. B., daß dies für die Zustandsgleichungen von van der Waals und Wohl zutrifft, weil für sie $c_v = f(T)$, aber U nicht gleichzeitig eine Funktion von der Temperatur allein, sondern auch vom Volumen ist.

Gegen solche Schlußfolgerungen können wir zweierlei verschiedene Einwendungen machen, je nachdem wir voraussetzen, daß Jazyna bekannt war oder nicht, unter welchen Bedingungen man für Körper, welche den Zustandsgleichungen von der Form

$$p = T\varphi(T) + \psi(v) \tag{1}$$

(z. B. bei den Zustandsgleichungen von van der Waals und Wohl) zugeordnet sind, das Resultat

$$U = f_1(T) + f_2(v) \quad \text{und} \quad c_v = f(T) \tag{2}$$

erhält.

I. Voraussetzung. Dem Autor war bekannt, daß dies Resultat (gewöhnlich analytisch) aus der natürlichen Forderung erhalten wird, daß die kalorischen Größen, welche das Verhalten des Körpers, abgesehen von seiner Zustandsgleichung, bedingen, nicht im Widerspruch zum I. und II. Hauptsatze stehen.

II. Voraussetzung. Dem Autor war dies nicht bekannt, folglich glaubte er wahrscheinlich, daß man für die Körper, welche den Zustandsgleichungen von der oben erwähnten Form (1) zugeordnet sind, das Resultat (2) infolge irgendwelcher anderer Voraussetzungen über die kalorischen Größen erhält, welche in sich die Forderung ihrer Abhängigkeit vom I. und II. Hauptsatze (oder wenigstens vom II. Hauptsatze allein) nicht enthalten.

Unter dieser II. Voraussetzung konnte Jazyna, selbst wenn wir annehmen, daß die graphische Beweisführung des Autors allgemein gültig sei (d. h. in sich keine latente Bedingung enthält, welche ihre Allgemeingültigkeit beschränkt), nachdem er sein Resultat gewonnen hatte, nur behaupten, daß nicht die Zustandsgleichung selbst von der Form (1) dem II. Hauptsatze widerspricht, sondern jene hinzutretenden Voraussetzungen über die kalorischen Größen (die ja im gegebenen Falle in sich die Forderung ihrer Unterordnung in bezug auf den I. und II., oder wenigstens den II. Hauptsatz nicht enthalten), welche zum Resultat (2) führen. Denn uns scheint die Behauptung, daß die Zustandsgleichung selbst an sich dem II. Hauptsatze widersprechen kann, vollständig unbegründet zu sein, nicht nur im Verhältnis zu der Zustandsgleichung der oben er-

wähnten Form (1), sondern im Verhältnis zu den Zustandsgleichungen überhaupt, und zwar aus folgenden Gründen.

Wir betrachten hier einen homogenen Körper, dessen Zustandsänderung von drei Parametern p, v und T abhängt, welche miteinander analytisch in endlicher Form durch

$$F(p, v, T) = 0$$

verbunden sind. Schon infolge des Vorhandenseins der Zustandsgleichung in endlicher Form kann sie selbst nicht im Widerspruch zum II. Hauptsatze stehen.

Der II. Hauptsatz fordert in einer seiner speziellen Formulierungen, daß die elementare isothermische Arbeit ein vollständiges Differential sei. Doch infolge des Vorhandenseins der Zustandsgleichung in endlicher Form wird diese Forderung schon an sich befriedigt. Namentlich wenn wir die Zustandsgleichung in bezug auf p auflösen (vorausgesetzt, daß dies eindeutig erfüllbar ist), erhalten wir

$$p = \lambda(v, T).$$

Daraus folgt

$$(p\,dv)_T = \lambda(v, T)\,dv = d\chi(v, T).$$

Selbst in dem Falle, daß die Zustandsgleichung nicht in endlicher, sondern in differentialer Form bestünde, würde auch der II. Hauptsatz die Zustandsgleichung in keinerlei Weise begrenzen können, und man könnte nicht behaupten, daß sie im Widerspruch zum II. Hauptsatze stehen kann.

Nehmen wir z. B. an, daß wir folgende Zustandsgleichung haben:

$$\alpha(p, v, T)\,dp + \beta(p, v, T)\,dv + \gamma(p, v, T)\,dT = 0,$$

wo die linke Seite kein vollständiges Differential ist. Der II. Hauptsatz fordert, daß $(p\,dv)_T$ ein vollständiges Differential, d. h. daß für $T = \text{const}$ p eine Funktion von V und T sei. Jedoch ergibt uns unsere Zustandsgleichung für $T = \text{const}$

$$\alpha(p, v, T)\,dp + \beta(p, v, T)\,dv = 0.$$

Da das Differentialbinom stets einen integrierenden Faktor besitzt, kann man diese Gleichung integrieren und für $T = \text{const}$

$$\Theta(p, v, T) = 0$$

erhalten. Daraus folgt:

$$p = \lambda(v, T) \quad \text{und} \quad (p\,dv)_T = \lambda(v, T)\,dv = d\chi(v, T).$$

Somit kann man im Falle der drei Parameter nicht behaupten, daß die Zustandsgleichung selbst zu dem II. Hauptsatze im Widerspruch stehen

kann. Nur wenn ein Körper durch mehr als drei Parameter bedingt wäre und die Zustandsgleichung in differentialer Form aufträte, würde der II. Hauptsatz gewisse Beschränkungen nach sich ziehen, und wenn diese nicht erfüllt würden, könnte man behaupten, daß die Zustandsgleichung selbst mit dem II. Hauptsatze im Widerspruch stehe.

Wir müssen hier hinzufügen, daß wir in allen früheren Betrachtungen die Zustandsgleichung, ebenso wie auch Jazyna, ganz ohne Beziehung zum thermodynamischen Stabilitätsgleichgewicht des Körperzustandes annahmen. Mit Hilfe des II. Hauptsatzes in seiner Formulierung für unumkehrbare Prozesse erhält man die Bedingungen des Stabilitätsgleichgewichts in verschiedener Form: z. B. als $S = S_{max}$ für ein geschlossenes System, oder als $Z = Z_{min}$, wo $Z = U - T_0 S + A p_0 V$, für das System, welches bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke besteht. Aus der letzteren Bedingung erhält man für unseren Fall des homogenen Körpers, wie bekannt, $c_v > 0$, $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$ und folglich $c_p > 0$. Daraus folgt, daß die Zustandsgleichung, für welche $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$ ist, in dem Bereiche, wo dies stattfindet, im Widerspruch zur Bedingung des thermodynamischen Stabilitätsgleichgewichts stehen wird (dieser Zustandsbereich ist, wie der Versuch zeigt, nicht realisierbar), jedoch bedeutet dies durchaus nicht, daß die Zustandsgleichung im gegebenen Fall im Widerspruch zum II. Hauptsatz steht.

Unter der I. Voraussetzung (vgl. S. 454) setzt uns das Stellen der Aufgabe selbst und das Verhalten des Autors zur graphischen Beweisführung in Erstaunen. Denn es ist unstatthaft, aus dem Diagramm bei den übrigen genau gleichen Bedingungen etwas Neues, von den Ergebnissen der analytischen Betrachtungen Abweichendes folgern zu wollen. Es ist aber auch verwunderlich, daß Jazyna nicht nach den Ursachen, Umständen und latenten Bedingungen sucht, welche diese scheinbare Abhängigkeit der energetischen Vorstellungen von der geometrischen Interpretation bedingen.

Die Beantwortung der Frage, was das für Ursachen sind, ist uns jetzt bekannt[1]): es ist die latente Bedingung, daß, wenn $p = 0$, dann auch $T = 0$ wird.

---

[1]) W. Jazyna, ZS. f. Phys. **27**, 254, 1924.

Daß man bei diesen Bedingungen ohne Mühe und ohne geometrische Interpretation das Resultat $U = f(T)$ bekommt, ist aus dem folgenden zu ersehen:

$$dQ = c_v dT + l dT.$$

Aus dem I. Hauptsatz folgt:

$$dQ - Apdv = dU = c_v dT - (l - Ap)dv;$$

also

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial (l - Ap)}{\partial T};$$

demnach

$$c_v = \int \frac{\partial (l - Ap)}{\partial T} dv + f(T).$$

Aus dem II. Hauptsatze erhält man ferner:

$$l = AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Führt man dies l in c_v ein, so bekommt man

$$c_v = \int \frac{\partial \left[AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - Ap\right]}{\partial T} dv + f(T).$$

Dieser Ausdruck für c_v gilt für alle Stoffe, welche dem I. und II. Hauptsatz genügen.

Offenbar ist $c_v = f(T)$ nur unter den Bedingungen

$$1.\ T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = 0, \qquad 2.\ T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \psi(v)$$

möglich. Die Bedingungen sind mit dem Folgenden gleichbedeutend:

$$1.\ p = T\varphi(v). \qquad 2.\ p = T\varphi(v) - \psi(v).$$

Nehmen wir ferner an, daß bei $p = 0$ auch $T = 0$ ist, so erhalten wir

$$\psi(v) = 0 \quad \text{und} \quad p = T\varphi(v).$$

Hieraus folgt

$$AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - Ap = l - Ap = 0$$

und deshalb

$$dU = c_v dT + (l - Ap)dv = c_v dT,$$

daher

$$U = F(T).$$

In der Beweisführung mittels des Diagramms ist die latente Bedingung, daß für $T = 0$ auch $p = 0$ ist, in folgendem enthalten.

Ein isothermischer Vorgang sei sowohl im TS- als auch im pv-Diagramm (Fig. 1 und 2) dargestellt. Infolge der Bedingung $c_v = f(T)$ werden die isochorischen Kurven $v_1 = \text{const.}$ und $v_2 = \text{const.}$ im TS-Diagramm in äquidistante Kurven verwandelt; außerdem setzen wir

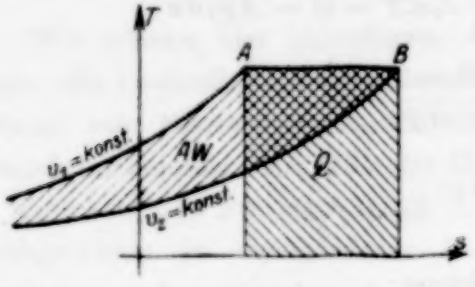


Fig. 1.

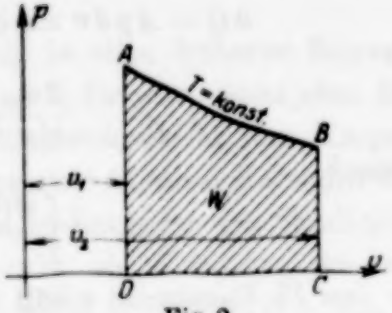


Fig. 2.

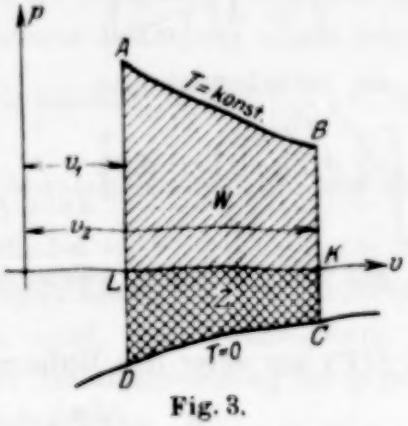


Fig. 3.

voraus, daß sie auf der Achse $T = 0$ endigen, wobei möglicherweise die Schnittpunkte mit dieser Achse im Unendlichen liegen. Dann bekommt man für das Diagramm

$$AW = Q.$$

Infolge der bekannten Verhältnisse zwischen den Maßstäben der Flächen im TS- und pv-Diagramm ist somit die Fläche AW in Fig. 1 auch gleich der Fläche $(ABCD) \times A$ in Fig. 2:

$$AW = A \int_{v_1}^{v_2} p\,dv,$$

besonders wenn wir noch voraussetzen, daß die Fläche $ABCD$ von derjenigen Kontur begrenzt ist, die der Kontur von AW entspricht. Die Fläche AW ist aber von der Isotherme AB, von zwei Isochoren und von der Asymptote $T = 0$ begrenzt. Die Fläche $ABCD$ ist ebenfalls

von zwei Isochoren, einer Isotherme $T = \text{const}$ und von DC (d. h. der Achse v) begrenzt. DC muß aber nach unserer Voraussetzung als die absolute Nullpunktisotherme erscheinen. Dann ist obige Gleichung richtig und wir bekommen in diesem Falle für den isothermischen Vorgang:

$$A\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = Q, \quad \text{folglich} \quad (U)_T = \text{const},$$

und daher

$$U = F(T).$$

Ist hingegen DC keine absolute Nullpunktisotherme, so verändert sich der Grundriß im pv-Diagramm (s. Fig. 3).

Wir finden wie früher $AW = Q$, AW aber ist jetzt nicht gleich

$$A\int_{v_1}^{v_2} p\,dv,$$

sondern um die Fläche $(LKCD = Z) \times A$ größer:

$$AW = A\int_{v_1}^{v_2} p\,dv + AZ:$$

demnach

$$Q_T = A\int_{v_1}^{v_2} p\,dv + AZ = U_2 - U_1 + A\int_{v_1}^{v_2} p\,dv$$

und

$$U_2 - U_1 = AZ,$$

d. h. Z stellt die Veränderung der inneren Energie beim isothermischen Vorgange dar; also gilt beim beliebigen Vorgang

$$U = F(vT).$$

Man kann auch genauer festsetzen, welche Form die Funktion U haben soll: namentlich kann Z als Funktion von v allein erscheinen, womit dann

$$U = f_1(T) + f_2(v)$$

wird. Dasselbe Resultat erhalten wir natürlich auch analytisch. Ohne die Voraussetzung, daß für $T = 0$ auch $p = 0$ sei, finden wir wie früher unter der Bedingung $c_v = f(T)$

$$p = T\varphi(v) - \psi(v),$$

woher

$$AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - Ap = l - Ap = A\psi(v),$$

$$dU = c_v dT + (l - Ap)dv = c_v dT + A\psi(v)dv$$

und

$$U = f_1(T) + f_2(v).$$

Alle diese elementaren Betrachtungen teilen wir hier nur deshalb ausführlich mit, um die angewandten Methoden klar hervortreten zu lassen.

In seinem zweiten Aufsatz[1]) bekräftigt Jazyna die Forderung $p = 0$ bei $T = 0$ mit physikalischen Überlegungen. Die Kritik seiner Hauptbedingung, $\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p > 0$, sowie seiner Schlußfolgerungen hinsichtlich der Bedeutung der spezifischen Wärme c_v auf der Isobare $p = 0$ finden wir in einem ausführlichen Aufsatze von Hausen[2]), in welchem dieser seine Betrachtungen an dem speziellen Beispiele der Zustandsgleichung von van der Waals und für die Isobare $p = 0$ durchführt. In unserer Entgegnung wollen wir nur darauf hinweisen, daß für die Zustandsgleichungen von der Form

$$p = T\varphi(v) + \psi(v),$$

wo $\varphi(v) > 0$ und $\psi(v) < 0$, die Forderung $\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p > 0$, oder die ihr äquivalente $c_p < 0$ auf den Abschnitten der Isobaren mit $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < 0$ nicht im Widerspruch zur Forderung $c_v > 0$[3]) zu stehen braucht.

Bei $c_v > 0$ und $c_p < 0$ erhält man aus dem bekannten Verhältnis zwischen den spezifischen Wärmen $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$. Andererseits haben wir aus der Zustandsgleichung überhaupt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}.$$

In unserem Falle sind $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < 0$ und $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \varphi(v) > 0$, demnach $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$, genau wie wir es früher aus der Formel für die spezifischen Wärmen erhalten haben.

Zugleich muß man bemerken, daß, damit c_p seinen negativen Wert behält, im betrachteten Bereiche, wo $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < 0$, die (positiven) Werte c_v

[1]) ZS. f. Phys. **27**, 254, 1924.
[2]) Ebenda **30**, 280, 1924.
[3]) In unserem Falle $c_v = f(T) = c_{v_0} =$ der spezifischen Wärme im gasförmigen Zustande und > 0.

folgender Ungleichung $c_v < \left| A T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right|$ genügen müssen, und nicht nur für die Isobare $p = 0$, sondern überhaupt für andere Isobaren mit $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < 0$.

Nachdem wir darauf hingewiesen haben, daß Jazyna zu Unrecht behauptet, daß die Forderung $c_p < 0$, auf dem Abschnitte der Isobaren mit $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < 0$, die notwendige Bedingung $c_v < 0$ nach sich zieht, müssen wir mit Hausen[1]) auch gegen Jazynas Betrachtungsweise selbst Stellung nehmen. Insbesondere war es nicht erlaubt, Folgerungen ausschließlich aus der Betrachtung des Verhaltens des Körpers im labilen nicht realisierbaren Zustandsbereiche abzuleiten, wenn auch dabei die normalen physikalischen Gesetze formell richtig benutzt wurden.

Wenn der Autor für solche Betrachtungsweise sich von einer bekannten Lösung der Aufgabe (welche sich bei dem Versuche bestätigt) hinsichtlich des Auffindens der Punkte der Grenzkurve leiten läßt, wobei die „nicht existierenden" labilen Teile der Isothermen als Bestandteile des isothermischen umkehrbaren Kreisprozesses betrachtet werden, auf welche das physikalische Gesetz (II. Hauptsatz) anwendbar ist, so muß man dagegen einwenden, daß eine Abstraktion mit „nicht existierenden" Isothermen im gegebenen Falle nicht notwendig ist. Die Aufgabe kann auch gelöst werden, wenn man von den allgemeinen Bedingungen des Gleichgewichts ausgeht, wobei man den labilen Übergangszustand gar nicht in Betracht zu ziehen braucht.

Die Bedingung des Gleichgewichts des Zweiphasensystems ist außer derjenigen der Gleichheit der Temperatur und des Druckes jeder Phase

$$\Phi_1 = \Phi_2,$$

wo Φp das thermodynamische Potential bezeichnet, oder auch

$$F_1 + A p_1 v_1 = F_2 + A p_2 v_2,$$

wo F die freie Energie ist.

Zur Lösung dieser Aufgabe (der Bestimmung der Punkte der Grenzkurve) muß man wissen, wie bei jeder ausgewählten Temperatur F von v abhängt. Nehmen wir an, daß wir eine solche Isotherme kennen (s. Fig. 4). Hier bedeuten $f—n—d$ und $b—m—a$ die stabilen Teile der Isotherme für die I. und II. Phase: $d—c—b$ den labilen Übergangsteil.

[1]) l. c.

Zum Auffinden der Punkte der Grenzkurve genügt es, von der Bedingung $\Phi_1 = \Phi_2$ ausgehend, ohne den labilen Teil $b—c—d$ zu beachten, eine gemeinsame Tangente an die stabilen Teile der Isotherme zu ziehen. Die Berührungspunkte m und n werden dann gerade der Grenzkurve angehören.

Dank der bekannten Beziehung $\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p$ wird dann die Isotherme im pv-Diagramm (s. Fig. 5) eine differentiale Kurve in bezug zur Isotherme im Fv-Diagramm sein: wenn uns die letztere bekannt ist,

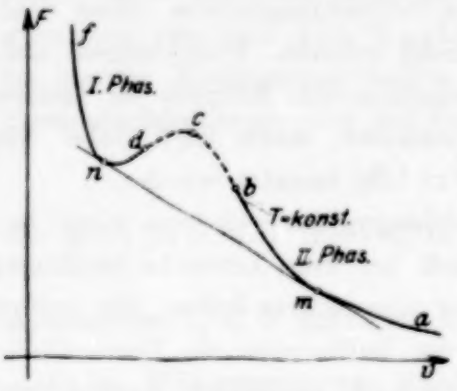


Fig. 4

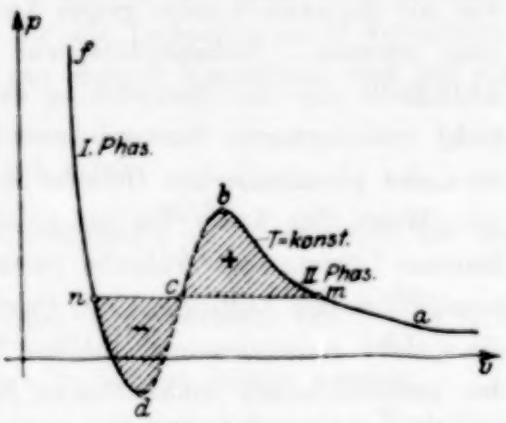


Fig. 5.

können wir immer die erstere finden, ohne Rücksicht darauf, ob uns der labile Übergangsteil $b—c—d$ bekannt ist oder nicht. Das Entgegengesetzte kann man dagegen nicht behaupten: wenn uns $f—n—d$ und $b—m—a$ im pv-Diagramm (Fig. 5) bekannt sind, kann man nicht die Isotherme im Fv-Diagramm zeichnen, weil uns in diesem Falle noch $F_d — F_b$ (die Differenz der willkürlichen Integrationskonstanten) bekannt sein müßten.

Wenn der ganze Übergangsteil bekannt ist, wird diese Differenz $F_d — F_b$ der Fläche unter $b—c—d$ (Fig. 5) gleich und die allgemeine Aufgabe, eine gemeinsame Tangente zu den Abschnitten der stabilen Teile der Isotherme im Fv-Diagramm zu ziehen, verwandelt sich in die ihr gleichwertige Art des Operierens mit der Kontur $m—b—c—d—n$ für die Isotherme im pv-Diagramm, solange die Flächen $+$ und $-$ nicht gleich werden.

Leningrad, 18. Dezember 1924.

Die Anregungs- und Ionisierungsspannungen der Edelgase.

Von **G. Hertz** und **R. K. Kloppers** in Eindhoven.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1925.)

Es werden Messungen der Anregungs- und Ionisierungsspannungen von Argon, Krypton und Xenon beschrieben. Bei Krypton und Xenon ergeben sich, ebenso wie früher für Neon und Argon gefunden, mehrere diskrete Anregungsspannungen, welche wahrscheinlich nicht einzelnen Spektraltermen, sondern Gruppen von nahe beieinander liegenden Termen entsprechen. — Eine einfache Konstruktion für eine Äquipotentialglühkathode wird angegeben.

Von den Edelgasen ist das Helium das einzige, für welches die Hauptserie des unerregten Atoms spektroskopisch bekannt ist, so daß sich hier die Anregungs- und Ionisierungsspannungen aus den Serientermen genau berechnen lassen[1]). Beim Neon ist zwar das optische Spektrum durch Paschen in ein kompliziertes System von Serien aufgelöst[2]), doch fehlen hier noch Messungen im extremen Ultraviolett und damit der dem Normalzustand des Atoms entsprechende Term, dessen Kenntnis für die Berechnung der Anregungs- und Ionisierungsspannungen erforderlich ist. Hier ist man also, ebenso wie bei den schwereren Edelgasen, wo eine befriedigende Auflösung des Spektrums in Serien noch nicht vorliegt, auf direkte Messung dieser Spannungen nach der Methode des Elektronenstoßes angewiesen.

Für Neon und Argon sind derartige Messungen vor kurzem von dem Einen von uns durchgeführt worden, und zwar nach einer neuen Methode, welche die kritischen Spannungen mit größerer Genauigkeit zu messen gestattete, als es nach den früheren Methoden möglich war[3]). Beim Neon ergaben sich dabei die Differenzen zwischen den beobachteten Werten der Anregungs- und Ionisierungsspannungen in Übereinstimmung mit den Paschenschen Serientermen für das optische Spektrum. Für Krypton und Xenon liegen bisher außer einer Messung der Ionisierungsspannung von Krypton durch Déjardin[4]) (12,7 Volt), nur orientierende Messungen von H. Sponer vor, bei welchen eine genaue Festlegung der Spannungswerte nicht beabsichtigt war[5]). Zur genaueren Messung haben

[1]) Th. Lyman, Nature **110**, 218, 1922; J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 155, 1922.
[2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919; **63**, 201, 1920.
[3]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 301, 1923.
[4]) G. Déjardin, C. R. **176**, 894, 1923.
[5]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **18**, 249, 1923.

wir eine Reihe von Versuchen ausgeführt, über die im folgenden berichtet werden soll.

Das zur Messung der Anregungsspannungen benutzte Verfahren war dasselbe wie das früher bei Neon und Argon benutzte. Es beruht auf der Tatsache, daß ein Elektron beim Zusammenstoß mit einem Atom nur dann gerade seine ganze kinetische Energie verliert und dahet als Elektron der Geschwindigkeit Null zurückbleibt, wenn seine Energie gerade gleich der Arbeit ist, die geleistet werden muß, um das Atom aus seinem Normalzustand in einen der höheren stationären Zustände zu überführen.

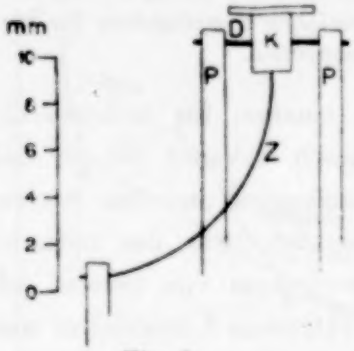


Fig. 1.

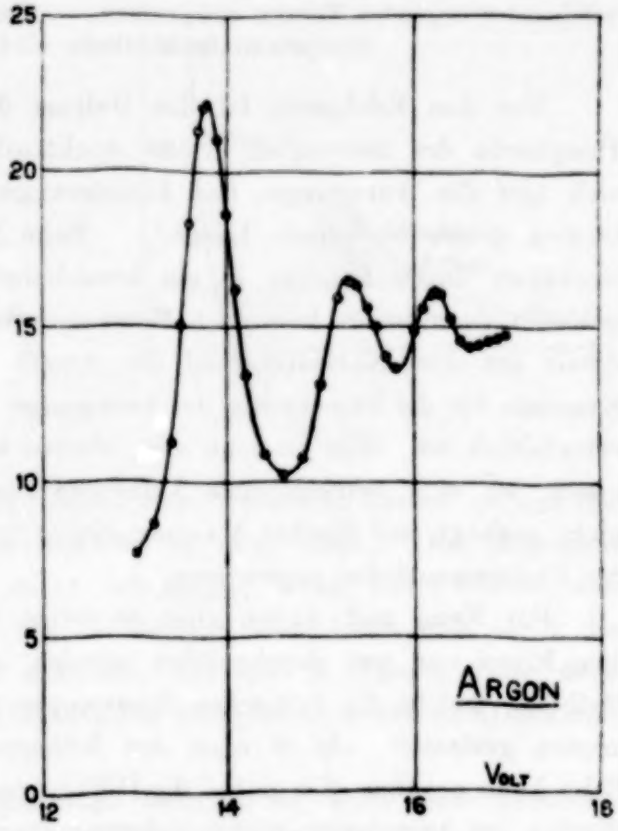


Fig. 2.

Das benutzte Rohr war in bezug auf Anordnung und Abmessungen dasselbe wie das früher benutzte, nur wurde jetzt als Elektronenquelle an Stelle des Wolframglühdrahts eine mit einer dünnen Schicht Bariumoxyd bedeckte Äquipotentialkathode benutzt. Da die Konstruktion dieser Kathode sehr einfach ist und sie sich auch für andere Zwecke als brauchbar erwiesen hat[1]), so sei sie etwas eingehender beschrieben. Die eigentliche Kathode *K* ist aus Nickel gedreht und hat die in Fig. 1 gezeichnete Form. Ihre obere kreisförmige Fläche ist mit der dünnen Oxydschicht bedeckt und steht dem Drahtnetz des Versuchsrohres im Abstand von

[1]) Nach demselben Prinzip haben wir Öfchen zur Verdampfung von Metallen in Entladungsröhren gebaut. Sie haben den Vorteil, daß sie keinerlei Isoliermaterial enthalten, was beim Arbeiten in reinen Edelgasen sehr vorteihaft ist.

weniger als 1 mm gegenüber. Dieser Nickelkörper K wird getragen von einem 200 μ dicken Wolframdraht, welcher seinerseits durch zwei dicke Nickelpole getragen wird. Ein dünner Nickeldraht Z, der gesondert isoliert nach außen geführt ist, dient dazu, die Kathode auf das gewünschte Potential zu bringen. Die Abmessungen sind aus der Figur mit Hilfe der beigefügten Millimeterskale ersichtlich. Wesentlich ist vor allem, daß die Stückchen Wolframdraht zwischen K und P nicht zu lang sind und daß der Wolframdraht über die ganze Länge, welche er innerhalb von K verläuft, guten thermischen Kontakt mit K hat. Auch zwischen K und den Polen P muß der Kontakt gut sein. Schickt man nun einen Strom durch D, so wird ein großer Teil der darin entwickelten Joule-schen Wärme durch Leitung dem Nickelkörper K zugeführt. Da die Ausstrahlung bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen noch keine Rolle spielt und die Kathode K im übrigen thermisch verhältnismäßig gut isoliert ist, so nimmt sie infolge dieser Wärmezufuhr eine Temperatur an, welche kaum merklich unter derjenigen des Drahtes liegt. Das Versuchsrohr wurde in der üblichen Weise zunächst einige Stunden bei 400° evakuiert. Dann wurde die Glühkathode längere Zeit im Vakuum geglüht, und zwar auf wesentlich höherer Temperatur als derjenigen, bei welcher sie bei den Messungen benutzt wurde. Um zu verhindern, daß hierbei die den feldfreien Raum begrenzenden Metalloberflächen durch von der Kathode beim erstmaligen Glühen abdampfende Bestandteile verunreinigt würden, war das Drahtnetz auf der der Glühkathode zugekehrten Seite durch ein Stückchen Kupferfolie bedeckt, das vor Beginn der

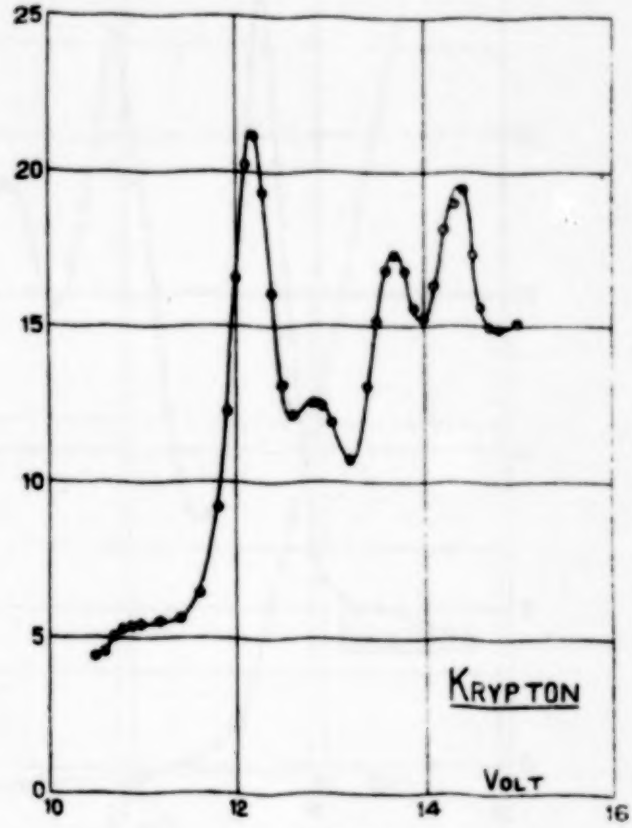


Fig. 3.

Messungen durch Durchbrennen eines dünnen Drahtes entfernt werden konnte.

Das benutzte Krypton und Xenon war von der Linde-Gesellschaft bezogen. Die Gase wurden zunächst durch Glimmentladung zwischen Elektroden von im Vakuum destilliertem Magnesium gereinigt und zeigten dann spektroskopisch keinerlei Verunreinigungen mehr.

Die Wiederholung der früheren Messungen der Anregungsspannungen von Neon und Argon bestätigten die früher gefundenen Werte. Fig. 2,

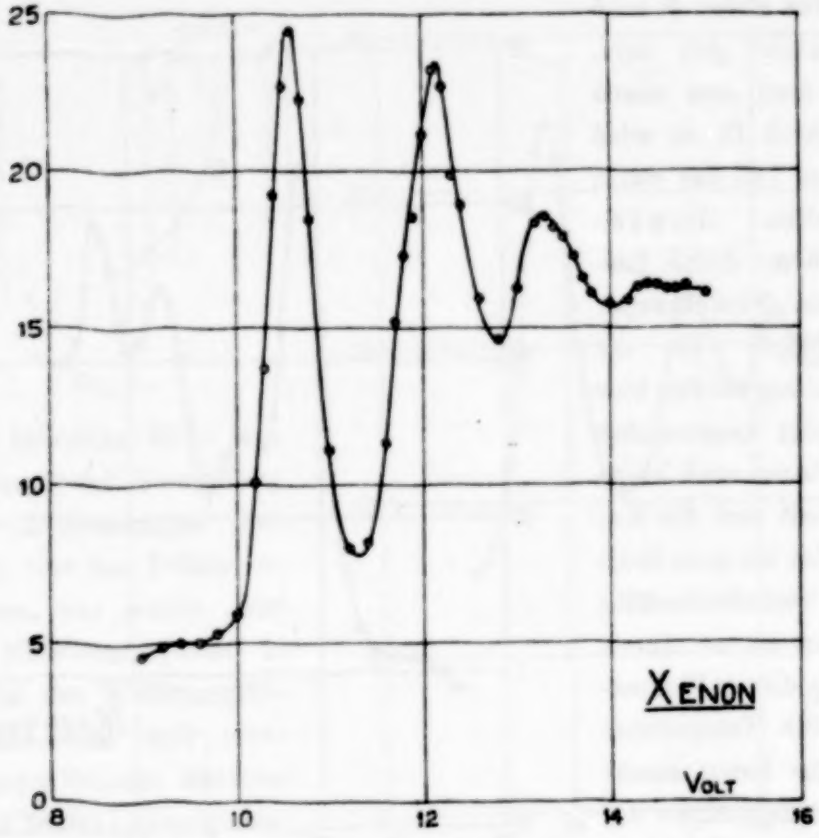


Fig. 4.

welche das Ergebnis einer Meßreihe an Argon wiedergibt, zeigt bei Vergleich mit der entsprechenden Kurve in der früheren Arbeit, daß die Maxima infolge der durch Verwendung der Äquipotentialoxydkathode erzielten gleichmäßigeren Elektronengeschwindigkeit wesentlich schärfer hervortreten. Beispiele für Meßreihen in Krypton von 0,22 mm Druck und Xenon von 0,17 mm Druck zeigen die Fig. 3 und 4. Als Vergleichsgas zur Ermittlung des Absolutwertes diente Neon, und zwar wurde so verfahren, daß vor und nach jeder Meßreihe das erste Maximum von Neon gemessen wurde. Eine Verunreinigung der Metalloberflächen oder Ände-

rung der Oxydkathode während des Versuchs hätte sich durch eine Verschiebung des Neonmaximums infolge veränderter Voltaspannung bemerkbar machen müssen. Dies war jedoch niemals der Fall, so daß die Lage des Neonmaximums zur Feststellung des wahren Nullpunktes der Spannungsskale benutzt werden konnte.

Die Messung der Ionisierungsspannungen von Krypton und Xenon wurde zunächst mit Hilfe der früher bei Neon und Argon angewandten

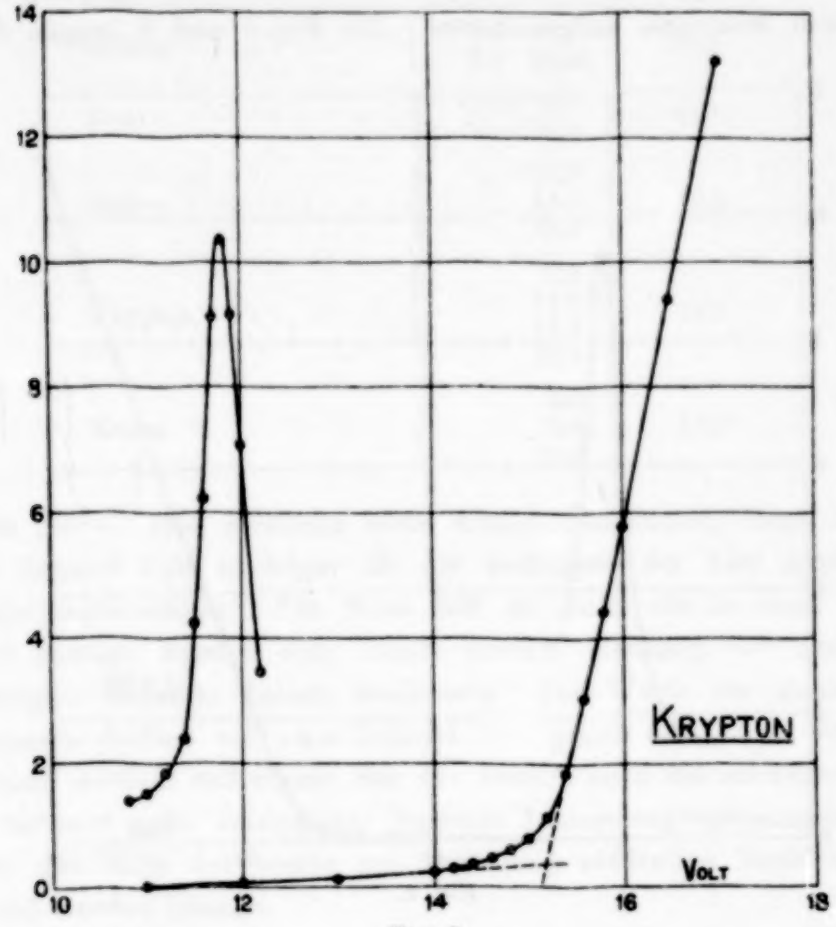


Fig. 5.

Methode versucht, welche darin besteht, daß das Auftreten von positiven Ionen die Aufhebung der Raumladung in der Umgebung eines in dem feldfreien Raume ausgespannten dünnen Glühdrahtes nachgewiesen wird. Es zeigte sich hier jedoch stets schon von der ersten Anregungsspannung an das Auftreten von einigen positiven Ionen. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, daß bei Krypton und Xenon nicht mit flüssiger Luft gekühlt werden konnte und daß bei der statt dessen angewandten Kühlung mit fester Kohlensäure in Alkohol die Reinheit des Gases nicht

in demselben Maße aufrecht erhalten werden konnte wie bei den früheren Messungen an Neon und Argon. Die Ionisierungsspannung wurde daher mit Hilfe eines gleichartigen Rohres gemessen wie die Anregungsspannungen, und zwar nach der üblichen Methode, indem die Auffangeplatte auf ein negatives Potential von einigen Volt gegenüber der Glühkathode gebracht und der auf die Platte fließende Strom als Funktion der die Elektronen beschleunigenden Spannung aufgenommen wurde. Zur Festlegung des Absolutwertes wurde gleichzeitig das der ersten Anregungsspannung entsprechende Maximum aufgenommen. Die Fig. 5 und 6 zeigen das Er-

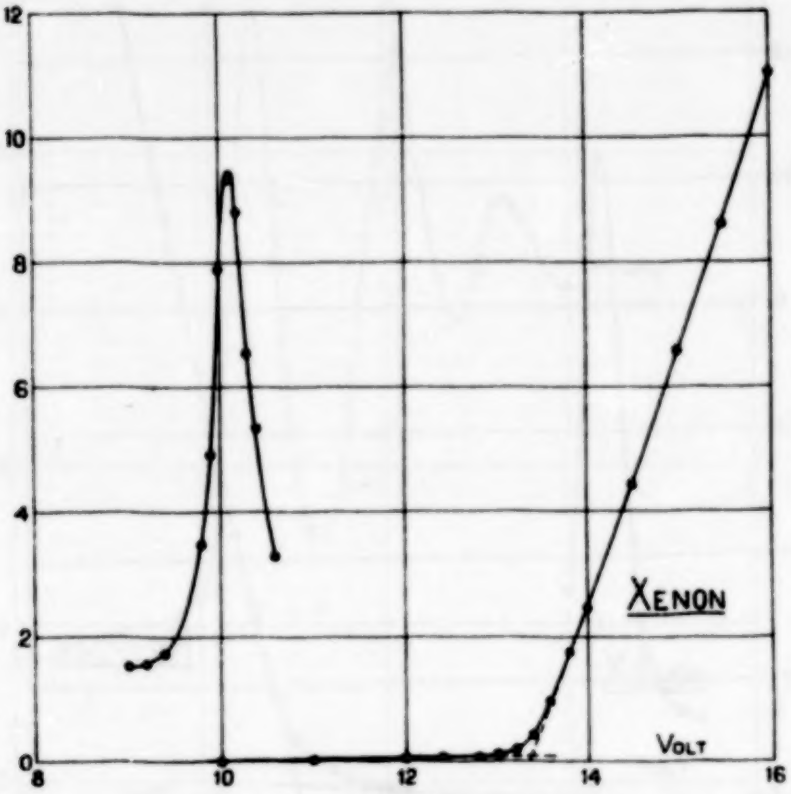


Fig. 6.

gebnis derartiger Messungen in Krypton von 0,07 mm bzw. Xenon von 0,12 mm Druck. Wenn hier auch nicht die Möglichkeit besteht, zwischen Ionisation und Strahlungsanregung zu unterscheiden, so kann doch kein Zweifel daran bestehen, daß der plötzlich einsetzende lineare Anstieg das Auftreten von positiven Ionen anzeigt.

Die neu gemessenen Werte für die Anregungs- und Ionisierungsspannungen für Argon, Krypton und Xenon sind mit den aus den Serien berechneten Zahlen für Helium und den früher für Neon gemessenen in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die gemessenen Anregungsspannungen entsprechen zweifellos in allen Fällen mit Ausnahme des Heliums nicht dem Übergang des Atoms aus seinem Normalzustand in einen bestimmten höheren stationären Zustand, also einem einzelnen Term, sondern Mittelwerten von Gruppen nahe zusammenliegender Terme, wie es von dem Einen von uns bei Neon gezeigt

	Anregungsspannungen Volt	Ionisierungsspannungen Volt
Helium	$2s$ 19,77 $2S$ 20,55	24,5
Neon	$(2s)$ 16,6 $(2p)$ 18,5	21,5
Argon	11,5 13,0 13,9	15,4
Kxypton	9,9 10,5 11,5 12,1	13,3
Xenon	8,3 9,9 11,0	11,5

worden ist[1]). Die wirkliche erste Anregungsspannung liegt stets um einige Zehntel Volt niedriger als die niedrigste der hier angegebenen Anregungsspannungen. Für Neon läßt sie sich, wie in einer anderen Arbeit gezeigt werden soll, durch direkte Messung der Anregungsspannungen einzelner Linien bestimmen. Die Werte der Ionisierungsspannungen dürften auf zwei Zehntel Volt genau sein, doch muß damit gerechnet werden, daß ebenso wie das Neon[2]) auch die schwereren Edelgase mehrere nahe beieinander liegende Ionisierungsspannungen haben, welche mit Hilfe der bisher zur Verfügung stehenden Methoden nicht getrennt werden können.

Eindhoven (Holland), Phys. Lab. d. Philips' Glühlampenfabrik A.-G.

[1]) G. Hertz, l. c.
[2]) Vgl. W. Grotrian, ZS. f. Phys. 8, 116, 1921.

Über die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß. II.

Von **G. Hertz** und **J. C. Scharp de Visser** in Eindhoven.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 12. Januar 1925.)

Durch photometrische Messung der Intensität verschiedener Neonlinien in ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen werden die Anregungsspannungen dieser Linien gemessen. Der hieraus mit Hilfe der Serienterme berechnete Wert der Ionisierungsspannung des Neons ist in guter Übereinstimmung mit dem nach der elektrischen Methode gemessenen.

In einer früheren Mitteilung[1]) ist eine Anordnung angegeben worden, welche es ermöglicht, die Anregung von Spektrallinien durch Stöße von Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit zu untersuchen. Es ergab sich dabei, daß diese Anregung durchaus so erfolgt, wie es nach der Bohrschen Theorie zu erwarten ist. Ein Elektron kann nämlich ein Atom nur dann durch einen Stoß zur Emission einer bestimmten Spektrallinie veranlassen, wenn seine kinetische Energie ausreicht, um das Atom aus seinem Normalzustand in den höheren der beiden stationären Zustände zu überführen, welche zu der betreffenden Spektrallinie gehören. Es existiert also für jede Linie eine bestimmte Anregungsspannung, die das Elektron mindestens frei durchlaufen haben muß, um das Atom zur Emission dieser Linie anregen zu können, und diese Anregungsspannung läßt sich aus den Serientermen in der nach Bohr zu erwartenden Weise berechnen. Dieser Befund ist inzwischen durch J. A. Eldridge an Quecksilber[2]) und durch A. L. Hughes und C. F. Hagenow[3]) an Cäsium bestätigt worden.

Die bisherigen Versuche haben das sukzessive Auftreten der einzelnen Linien in der Reihenfolge ihrer Anregungsspannungen gezeigt sowie die ungefähre Übereinstimmung der Größe der Anregungsspannungen mit den zu erwartenden Werten. Wenn auch an der exakten Übereinstimmung nach den vorliegenden Versuchen kaum mehr zu zweifeln ist, so ist eine genauere Messung der Anregungsspannungen doch von Interesse, da sie zum Beispiel im Falle des Neons die rein elektrischen Messungen der Anregungs- und Ionisierungsspannungen zu kontrollieren erlaubt und

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **22**, 18, 1924.
[2]) J. A. Eldridge, Phys. Rev. **23**, 685, 1924.
[3]) A. L. Hughes u. C. F. Hagenow, Phys. Rev. **24**, 229, 1924.

in anderen Fällen die Zuordnung der einzelnen Linien zu bestimmten Energieniveaus ermöglicht. Eine solche Zuordnung kann bei der Entwirrung noch nicht in Serien aufgelöster Spektren unter Umständen von Nutzen sein.

Die anzuwendende Methode ergibt sich von selbst: Man muß die Intensität der zu untersuchenden Spektrallinie aufnehmen in ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Elektronen, durch deren Stöße die Emission der Linie angeregt wird. Wir haben derartige Messungen für einige Neon- und Heliumlinien durchgeführt. Das benutzte Rohr stimmte in bezug auf Bau und Abmessungen mit dem früher beschriebenen überein. Da es jedoch bei der Messung der Anregungsspannung in noch höherem Maße als bei den früheren Versuchen auf sehr gleichmäßige Elektronengeschwindigkeit ankommt, so wurde jetzt an Stelle der früheren Oxydkathode eine Äquipotentialoxydkathode benutzt. Da diese in einer gleichzeitig in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit von G. Hertz und R. K. Kloppers ausführlich beschrieben wird, so sei wegen ihrer Konstruktion auf diese Arbeit verwiesen.

Wie in der ersten Mitteilung bereits angegeben, kann man wesentlich größere Intensitäten erhalten, wenn man die Störung durch Raumladungen dadurch beseitigt, daß man ein Edelgas oder einen Metalldampf zusetzt, dessen Ionisierungsspannung unterhalb der zu messenden Anregungsspannungen liegt. In das Versuchsrohr wurde daher außer der aus einem Neon–Heliumgemisch von 0,7 mm Druck bestehenden Gasfüllung ein Tropfen Quecksilber eingebracht[1]). Die Linien von Neon und Helium konnten auf diese Weise mit genügender Intensität erhalten werden, so daß direkte Photometrierung möglich war. Diese geschah in bekannter Weise dadurch, daß ein kleines Gebiet des durch die Elektronen zur Lichtemission angeregten Gases auf die eine Hälfte des Spaltes eines Spektrometers abgebildet wurde, während vor der anderen Hälfte ein schmaler Papierstreifen angebracht war, welcher von oben durch eine als Vergleichslampe dienende Wolframdrahtlampe (Vakuumlampe) beleuchtet war. Diese war vorher in der üblichen Weise gealtert und wurde nur bei Spannungen unterhalb ihrer Normalspannung benutzt, so daß ihre Konstanz gewährleistet war. Sie wurde vorher mit Hilfe eines Nuttingschen Spektralphotometers geeicht, indem für die verschiedenen in Frage kommenden Wellenlängen die Intensität als Funktion der

[1]) Es ist vorteilhaft, das Ansatzrohr mit dem Quecksilber auf etwa -10^0 abzukühlen, da der Dampfdruck bei dieser Temperatur bereits ausreichend ist.

Spannung an der Lampe aufgenommen wurde. Natürlich wurde hierbei die Intensität nur bis auf einen von der Wellenlänge abhängigen unbekannten Faktor bestimmt; da es aber bei der Messung der Anregungsspannung nur auf relative Intensitätsmessungen bei konstanter Wellenlänge ankommt, so war dies ausreichend.

Die elektrische Anordnung mit ihren Meßinstrumenten war in einem benachbarten Zimmer aufgestellt, natürlich mit Ausnahme des zur Regelung der Vergleichslampe dienenden Widerstandes, der sich in unmittelbarer Nähe des Spektrometers befand. Auf diese Weise konnte der eine Beobachter dauernd im Dunkeln bleiben, während die Einstellung der

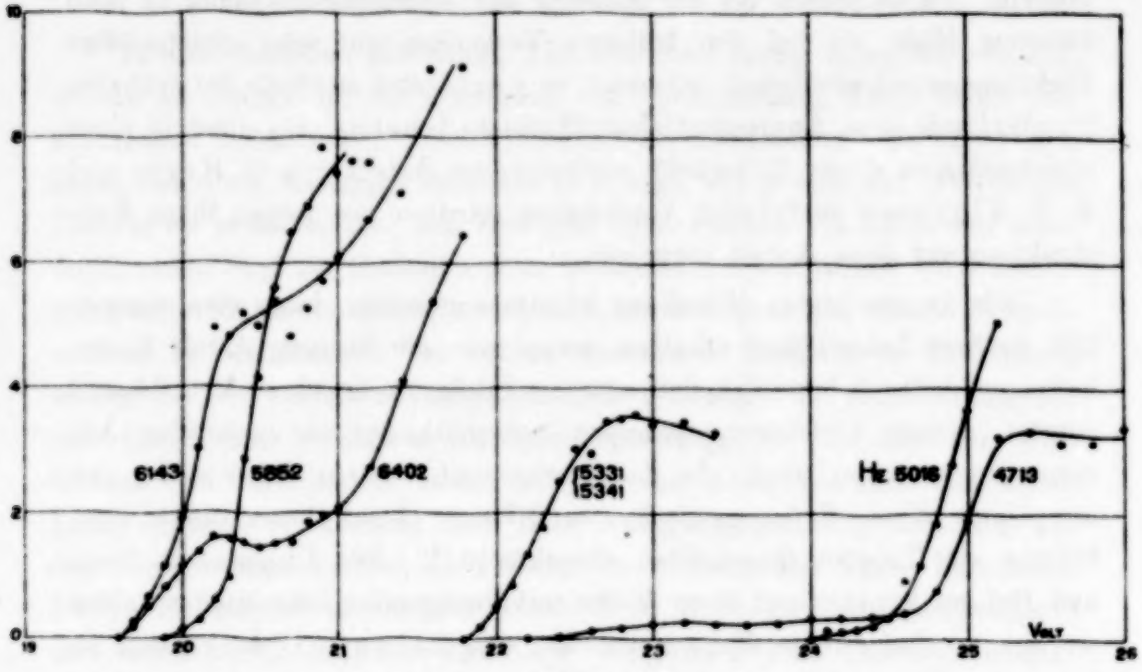


Fig. 1.

Spannungen und die Ablesungen durch den anderen ausgeführt wurden. Außer der Intensität der betreffenden Linie wurde auch stets der durch das Rohr gehende Elektronenstrom gemessen. Die Kurven der Fig. 1 geben für die untersuchten Linien die Intensität dividiert durch den Elektronenstrom als Funktion der die Elektronen beschleunigenden Spannung. Untersucht wurden von Neon die Linien 6402 ($2s_5 - 2p_9$), 6143 ($2s_5 - 2p_6$), 5852 ($2s_3 - 2p_1$), 5331 ($2p_{10} - 4d_3$) und 5341 ($2p_{10} - 4d_5$). Die beiden letzteren Linien wurden nicht einzeln gemessen, da bei der dafür nötigen kleinen Spaltbreite die Photometrierung zu ungenau gewesen wäre. Es wurde vielmehr mit breitem Spalt die Summe ihrer Intensitäten gemessen. Von Helium wurden die Linien

5016 ($2S - 3P$) und 4713 ($2p_3 - 4s$) untersucht. Wie stets bei derartigen Messungen ist die Elektronengeschwindigkeit nicht unmittelbar aus der angelegten Spannung zu berechnen; die tatsächliche die Elektronen beschleunigende Spannung unterscheidet sich vielmehr von der angelegten um einen konstanten Betrag. In vollkommen analoger Weise, wie es bei elektrischen Messungen von Anregungsspannungen üblich ist, kann hier das Helium benutzt werden, um diese Konstante zu ermitteln. Wir benutzen dafür die Linie 5016, deren Anregungsspannung aus den Spektraltermen bekannt ist und den Wert von 23,0 Volt hat. Die gemessene Kurve ergibt als scheinbaren Wert der Anregungsspannung dieser Linie den Wert 24,0 Volt, wir haben somit auch für alle anderen Linien die aus der Figur abzulesenden Werte um 1,0 Volt zu vermindern, um die wahren Werte der Anregungsspannung zu erhalten. Wie die Figur zeigt, ist der Schnittpunkt der Kurven mit der Abszissenachse trotz der nicht so großen Genauigkeit der einzelnen Meßpunkte so scharf definiert, daß die Anregungsspannungen der einzelnen Linien auf etwa $^1/_{10}$ Volt genau zu bestimmen sind. Die nachstehende Tabelle gibt die auf diese Weise gemessenen Werte der Anregungsspannungen wieder. Aus der gemessenen Anregungsspannung und den Serientermen kann man nun die Ionisierungsspannung des Neons berechnen. Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind als „berechnete Ionisierungsspannung“ in der Tabelle mit angegeben. Daß diese Werte innerhalb der Meßgenauigkeit konstant sind, beweist die Übereinstimmung der wirklichen Größe der Anregungsspannungen mit den aus den Termen zu berechnenden Werten. Ihr Mittelwert 21,6 Volt ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Werte 21,5 Volt, der sich früher mit Hilfe der hiervon völlig unabhängigen elektrischen Methode ergeben hat[1]).

Wellenlänge Å.-E.	Gemessene Anregungsspannung Volt	Hieraus berechnete Ionisierungsspannung Volt
6402	18,6	21,6
6143	18,6	21,5
5852	18,9	21,5
5331 | 5341	20,6	21,7

Im Gegensatz zu den anderen Linien scheint die Heliumlinie 4713 schon mehrere Volt unterhalb ihrer Anregungsspannung mit geringer

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 301, 1923.

Intensität aufzutreten, um dann bei 23,6 Volt plötzlich stark an Intensität zuzunehmen. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem aus den Serientermen zu berechnenden Wert von 23,5 Volt. Wir waren anfangs geneigt, das schwache Auftreten der Linie unterhalb der Anregungsspannung auf die Bildung von metastabilem Helium zurückzuführen. Dann wäre aber zu erwarten, daß die Linie bereits von der Umwandlungsspannung des Heliums (19,75 Volt) an auftreten müßte, während dies erst von etwa 21,2 Volt an der Fall ist. Das deutet darauf hin, daß das von dieser Spannung an auftretende Licht auf die Anwesenheit von schwachen Neonlinien in der unmittelbaren Nähe der Linie 4713 zurückzuführen ist.

Über die Form der Anregungsfunktion[1]) läßt sich auf Grund dieser Messungen noch nichts aussagen. Zunächst ist dabei von 19,75 Volt an mit der Möglichkeit der Anregung von Neonlinien durch Stöße zweiter Art bei Zusammenstößen mit metastabilen Heliumatomen zu rechnen, außerdem ist aber unter den hier vorliegenden Bedingungen die Intensität, mit welcher die einzelnen Linien angeregt werden, nicht unabhängig voneinander. Das tritt deutlich in der Form der Kurven für die Linien 6402 und 6143 in Erscheinung. In beiden Fällen zeigt sich ein Zurückfallen der Intensität in dem Spannungsgebiet, in welchem die starke Linie 5852 auftritt. Dieses Verhalten ist offenbar darauf zurückzuführen, daß derjenige Teil der Elektronen, welcher die Anregung von 5852 bewirkt, nunmehr für die Anregung der anderen Linien nicht mehr in Frage kommt. Den wirklichen Verlauf der Anregungsfunktion wird man durch derartige Messungen nur erhalten können, wenn man mit so kleiner Gasdichte arbeitet, daß nur ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Elektronen zur Anregung von Atomen durch Stoß benutzt wird.

Eindhoven (Holland), Phys. Lab. d. Philips' Glühlampenfabriken A.-G.

[1]) Vgl. R. Seeliger, Ann. d. Phys. **59**, 613, 1919.

Über ein Absorptionsspektrum des Luftsauerstoffs im äußersten Ultraviolett[1]).

Von **Erich Schmidt** in Göttingen.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 18. Januar 1925.)

Es wird nachgewiesen, daß die im Spektrum der Hg-Lampe im Bereich λ 1840 bis 2000 Å auftretenden und von Stenbing als Fluoreszenz der die Lampe umgebenden Luft gedeuteten Sauerstoffbanden als Absorptionsbanden des Luftsauerstoffs aufzufassen sind, die einem von der Hg-Lampe emittierten kontinuierlichen Spektrum überlagert sind. — Es wird gezeigt, daß das normale Molekül O_2 und nicht das durch ultraviolette Bestrahlung entstandene Molekül O_3 Träger der Banden ist. — In Widerspruch zum Beerschen Gesetz ist für die absorbierende Wirkung nicht das Produkt Sauerstoffdruck × Schichtdicke maßgebend. Vielmehr bewirkt reiner Sauerstoff eine weit intensivere kontinuierliche Absorption als der mit CO_2 oder N_2 vermischte O_2. — Reines CO_2 erwies sich für λ 1840 bis 2000 Å als durchsichtig.

I. Problem und Literatur. Gase emittieren unter gewissen Bedingungen absorbierte Lichtenergie wieder in Form von Strahlung. Diese Fluoreszenz[2]) tritt bei den verschiedenen Gasen unter verschiedenen Bedingungen auf, die von der Natur der Gase abhängig sind. Wood[3]) und Franck haben beobachtet, daß in elektronegativen Gasen bei Abwesenheit jeglicher Verunreinigung das Maximum der Fluoreszenzhelligkeit bei um so geringerer Dichte erreicht wird, je größer die Elektronenaffinität ist. Wird die Dichte über den Punkt der maximalen Intensität hinaus vergrößert, so beginnt die Schwächung der Fluoreszenz infolge der gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle. Joddampf beginnt bei einem niedrigen Dampfdruck zu fluoreszieren; die Intensität steigt bis zu einem Druck von 0,2 bis 0,3 mm Hg und nimmt bei weiterer Vergrößerung des Druckes wieder ab.

Die Auslöschung der Fluoreszenz wird nicht nur durch eigene Moleküle, sondern auch durch fremde Gase, die mit dem emittierenden nicht chemisch reagieren, bewirkt. Versuche von Franck und Wood[4]) haben ergeben, daß mit steigender Elektronenaffinität und wachsendem Molekulargewicht der Zusatzgase ihre Einwirkung auf die Emission zunimmt. Bei Zusatz von Luft ergibt sich, daß Drucke von wenigen Millimetern bereits

[1]) Göttinger Dissertation.
[2]) P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 2. Aufl., Berlin 1923.
[3]) Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 72, 1911.
[4]) Ebenda, S. 78.

eine erhebliche Schwächung verursachen, so daß bei 20 mm schon kaum etwas von der Fluoreszenz zu bemerken ist.

Der Vorgang der Auslöschung ist uns nach Untersuchungen von Klein und Rosseland[1]) und den anschließenden Arbeiten Francks[2]) als eine Wirkung der Stöße zweiter Art theoretisch verständlich.

Im Gegensatz zu einer so starken Auslöschung der Fluoreszenz durch aktive Gase scheint nun eine Beobachtung Steubings[3]) zu stehen; denn er hat im Spektrum der Quarzquecksilberlampe im äußersten Ultraviolett ein Bandenspektrum erhalten, das er der Fluoreszenz des die Lampe umgebenden Luftsauerstoffs zuschrieb.

Auf die Ausnahmestellung dieser Beobachtung hat wohl zuerst Pringsheim[4]) hingewiesen. Jedoch ist Steubings Deutung der Beobachtung durch Fluoreszenz neuerdings wieder wahrscheinlicher geworden, nachdem Oldenberg[5]) am Joddampf besondere Fluoreszenzerscheinungen nachwies, die — entgegen unserer bisherigen Kenntnis — gerade bei erhöhtem Druck erst erscheinen und z. B. bei Stickstoffzusatz von Atmosphärendruck sogar mit voller Intensität leuchten.

Gehören diese Sauerstoffbanden zur gleichen Klasse von Fluoreszenzerscheinungen? Diese Frage wird in der folgenden Arbeit untersucht. Anschließend werden Fragen nach dem Träger der Banden und der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes beantwortet.

Steubings Phänomen ist des öfteren beobachtet, ohne Ausnahme dem Luftsauerstoff zugeschrieben, aber verschieden gedeutet worden.

Bei Steubing erscheint nach längerer Exposition mit der Hg-Lampe die Linie λ 1849 Å von fünf Banden begleitet, die sich von λ 1831 bis λ 1919 Å erstrecken. Von jeder Bande werden 11 Linien beobachtet, deren Breite und Abstand nach längeren Wellen wachsen. Innerhalb jeder Bande nimmt die Intensität ebenfalls in dieser Richtung zu und desgleichen steigt sie von Bande zu Bande. Die Deutung dieser Erscheinung als Fluoreszenz des Luftsauerstoffs begründet Steubing dadurch, daß er dieselben Banden im Al-Funken in Luft und mit reinem Sauerstoff im Geisslerrohr beobachtet, und ferner dadurch, daß die Lage der Fluoreszenzspektren der in der sechsten Vertikalreihe des periodischen Systems stehenden Elemente (Te, Se, S) mit abnehmendem Atomgewicht nach

---

[1]) ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921.
[2]) Ergebn. d. exakt. Naturw. **2**, 111, 1923.
[3]) Phys. ZS. **10**, 791 (Fußnote), 1909; Ann. d. Phys. **38**, 553, 1910.
[4]) P. Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, 2. Aufl., S. 71, Berlin 1923.
[5]) ZS. f. Phys. **25**, 136, 1924.

kürzeren Wellen rückt und der Sauerstoff mit den obigen Banden sich diesem Schema einordnet. Gemessen sind die mit der Hg-Lampe erhaltenen Banden, und zwar die einzelnen Linien von der zweiten Bande (1848,0 bis 1863,5); bei den anderen Banden sind nur die Grenzen angegeben (I. 1831,2 bis 1845,5; III. 1864,0 bis 1881,3; IV. 1882,0 bis 1899,4; V. 1900,0 bis 1919,2). Stach[1]) hat Steubings Ansicht unterstützt, während Johnson[2]) in einer Arbeit über die ultravioletten Emissionsbanden des Sauerstoffs Steubings Beobachtung nur erwähnt.

Lyman[3]) fand bei einer Untersuchung des Quecksilberspektrums, daß nach Einführung von Luft in den „Vakuum"-Spektrographen die Linie 1849 mit drei Gruppen von ziemlich schwachen, scharfen Linien auftrat. Er stellt die Identität dieser Erscheinung mit der von Steubing fest und fügt bei der Beschreibung derselben hinzu, daß die Banden von allen erhalten werden müssen, die mit einer Apparatur arbeiten, bei der das

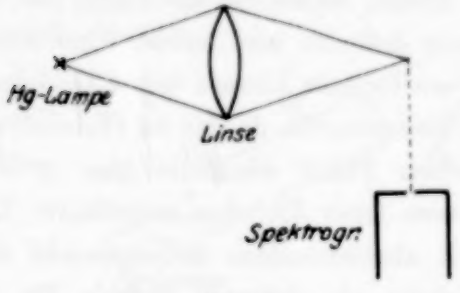


Fig. 1.

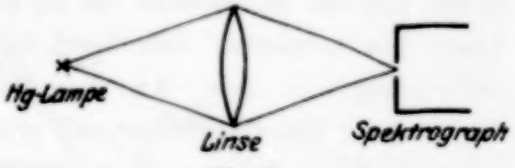


Fig. 2.

Hg-Licht bis zur photographischen Platte eine beträchtliche Luftschicht zu durchsetzen hat. Ähnliche Versuche sind schon vorher von Schumann[4]) ebenfalls mit einem „Vakuum"-Spektrographen ausgeführt. Lyman stimmt der Fluoreszenzerklärung zu, hält jedoch die Entstehung der Banden durch Luftabsorption nicht für ausgeschlossen.

L. und E. Bloch[5]) suchen zwischen diesen beiden Deutungen — Fluoreszenz und Absorption — zu entscheiden mit der in Fig. 1 gezeichneten Versuchsanordnung. Als Lichtquelle benutzten sie eine Hg-Lampe. Wie bei Fluoreszenzuntersuchungen üblich, so wählten auch sie die Beobachtungsrichtung senkrecht zu der Richtung der Primärstrahlung, um die Fluoreszenz frei von dem erregenden Licht zu erhalten. Nach einer längeren Belichtungszeit kamen die Banden nicht zum Vorschein. Hieraus

[1]) Ann. d. Phys. (4) **43**, 331, 1914.
[2]) Proc. Roy. Soc. **105**, 683, 1924.
[3]) Astrophys. Journ. **38**, 284, 1913.
[4]) Smithsonian Contributions to Knowledge 1903, S. 1413.
[5]) C. R. **158**, 116, 1914.

zogen sie den Schluß, daß in unserem Falle Absorption vorliegt. Dagegen erhalten L. und E. Bloch die Banden mit der Hg-Lampe, wenn sie wie Steubing die Strahlen in Richtung des erregenden Lichtes auf den Spalt fallen lassen (Fig. 2), und außerdem mit dem Funken verschiedener Metalle (Bi, Cd, Sn, Tl) und dem positiven Krater des Kohlelichtbogens. Sie finden eine sechste (1923,4 bis 1936,5) und eine siebente Bande (1946,5 bis 1957,4), und es gelingt ihnen, die fünf letzten Banden (III bis VII) durch die Deslandressche Formel darzustellen.

Duclaux und Jeantet[1]) entdeckten, an Blochs Banden anschließend, zwei weitere Sauerstoffabsorptionsbanden; die achte wurde gemessen und durch eine Deslandressche Formel dargestellt; die neunte beginnt bei 1997 Å und ist nur schwach erkennbar.

Blochs Versuch scheint uns nicht entscheidend zu sein; denn selbst wenn Fluoreszenz vorläge, würden die erregenden Wellen auf dem Wege von der Lichtquelle bis zu der Stelle, wohin sie das Licht mit der Linse konzentrieren, absorbiert werden können und keine Fluoreszenz mehr anregen können. Aus dem gleichen Grunde können wir Steubings Begründung für die Fluoreszenz nicht anerkennen, da das im Geisslerrohr erzeugte Licht bis zur photographischen Platte ebenfalls eine größere Luftschicht zu durchqueren hat. Ebenso kann die oben angeführte Tatsache, daß die Fluoreszenzbanden mit abnehmendem Atomgewicht sich nach kürzeren Wellen verschieben, nicht als sicherer Beweis für die Fluoreszenz angesehen werden; sie läßt lediglich vermuten, daß auch Sauerstoff in dem betreffenden Spektralbereich, aber nur bei geringem Druck, fluoreszieren kann; denn auch die Fluoreszenz der Te-, Se-, S-Dämpfe ist sehr empfindlich gegen Gaszusätze; eine geringe Menge von Luft bewirkt vollständige Auslöschung.

Die Zusammenstellung vorliegender Arbeiten führt zu dem Schlusse, daß die Herkunft der Banden noch nicht sichergestellt ist. Die Untersuchung nach ihrer Entstehung muß drei Möglichkeiten berücksichtigen: a) Emissionsbanden der Lichtquelle selbst, b) Fluoreszenzbanden der Luft, c) Absorptionsbanden der Luft. Daß sie nicht als Emission in der Lichtquelle selbst anzusprechen sind, folgt daraus, daß Lyman die Banden beseitigte, als er die Luft aus dem ganzen Lichtweg von der Lampe bis zur Platte entfernte. Wir werden es unten dadurch bestätigen, daß wir die Luft durch Stickstoff ersetzen. Notwendig bleibt die Entscheidung zwischen Absorption und Fluoreszenz.

---

[1]) C. R. **178**, 581, 1921.

II. Apparatur. Für die folgenden Versuche diente als Lichtquelle eine Hochdruck-Quecksilberbogenlampe aus Quarz oder Funkenstrecke zwischen verschiedenen Metallelektroden. Die Hg-Lampe wurde nicht gekühlt. Während durch Kühlung ausgezeichnet scharfe Linien erhalten werden, emittiert die nicht gekühlte Lampe in dem Wellenlängenbereich λ 2000 bis 1840 Å besonders intensiv kontinuierlich. Sie wurde mit der höchst zulässigen Stromstärke (3,5 Amp.) belastet.

Zur Zerlegung der Strahlung wurden zwei im hiesigen Institut gebaute Quarzprismenspektrographen mit Quarzflußspatachromaten benutzt. Beide Apparate wurden für das äußerste vom Quarz durchgelassene Ultraviolett justiert. Der größere von ihnen mit zwei Prismen mit einer Dispersion von etwa 10 Å.-E. pro Millimeter im Gebiet von λ 1900 Å diente zur Erzielung einer genügend großen Auflösung der Banden, um die Einordnung der Hg-Linie 1849 zu erkennen. Der kleinere von H. Müller

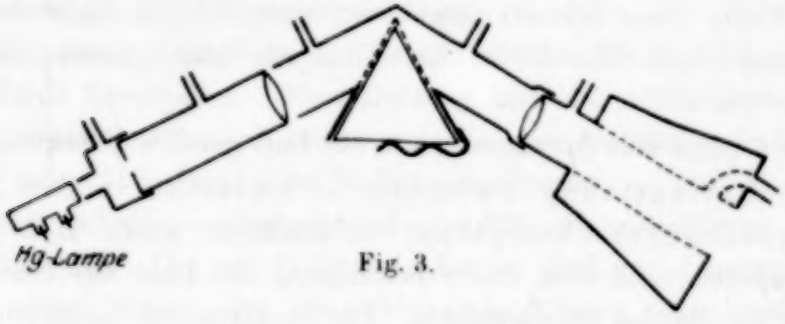


Fig. 3.

konstruierte Spektrograph mit einem Prisma wurde derartig umgebaut, daß er bequem mit den verschiedenen zu untersuchenden Gasen (s. unten) gefüllt werden konnte. Der Innenraum wurde verkleinert, damit der Luftsauerstoff nach kurzer Spülung mit den Versuchsgasen zu beseitigen war. Dazu wurde im Kamerarohr zwischen Objektiv und Plattenhalter ein Messingrohr angebracht, dessen Weite das zu untersuchende Spektralgebiet umfaßte. Um den Strahlengang zwischen Prisma und Kollimator bzw. Kamera von der äußersten Luft abzutrennen, wurde das Prisma mit einer ganz dicht umschließenden Fassung versehen, die durch Messingrohre und Gummischläuche mit dem Kollimator und der Kamera luftdicht verbunden wurde. Wie in Fig. 3 angedeutet, ist der vordere Teil des Kollimators mit einer Vorrichtung versehen, die uns die Möglichkeit bietet, auch den Raum zwischen Hg-Lampe und Spalt mit den Versuchsgasen auszufüllen. Die Gaszuführung ist aus Fig. 3 zu ersehen. Die einzelnen Räume wurden durch Gummischläuche miteinander verbunden, so daß sie hintereinander vom Gasstrom durchflossen wurden. Längere

Zeit vor und während der Aufnahme wurde der Spektrograph mit den Gasen dauernd durchspült. Die Belichtungsdauer (15 Minuten) war bei allen Versuchen die gleiche.

Da die ultravioletten Strahlen unterhalb λ 2300 Å durch die Gelatine absorbiert werden und infolgedessen die photographischen Platten wenig schwärzen, wurden diese nach einem von Duclaux und Jeantet[1]) angegebenen Verfahren behandelt. Eine gewöhnliche Platte wird mit einer sehr dünnen Schicht einer fluoreszierenden Substanz überzogen, die, durch das ultraviolette Licht angeregt, Strahlen aussendet, die von der Gelatine nicht absorbiert werden. In unserem Falle wurden Ultra-Rapidplatten von Hauff mit einer dünnen Schicht von Paraffinöl überstrichen, die vor dem Entwickeln mit Aceton wieder entfernt wurde. Die Aufnahmen konnten nicht ausgemessen werden, da jede Platte einen Schleier zeigte, der vom diffusen Licht herrührte. Dieses wird durch Einschlüsse des Flußspats hervorgerufen, der nicht ganz homogen ist.

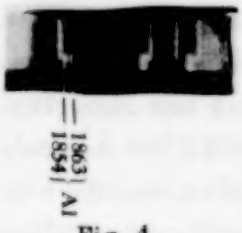


Fig. 4.

Fig. 4 zeigt eine Aufnahme eines mit Luft gefüllten Spektrographen.

III. Entscheidung zwischen a) Emission in der Lampe, b) Fluoreszenz, c) Absorption. a) Zunächst wurde Lymans Ergebnis geprüft, nach dem durch Beseitigung der Luft aus dem ganzen Lichtweg die Banden verschwanden. Der Spektrograph sowie der Raum zwischen Hg-Lampe und Spalt wurde mit N_2 gefüllt. N_2 absorbiert nicht in unserem Spektralbereich, wie aus optischen Messungen bekannt ist, und wie auch aus dem Werte der niedrigsten Anregungsspannung $\sim$ 7,5 Volt[2]) hervorgeht. Hierbei waren von den Banden nur Spuren zu erkennen, und die Linie 1849 zeigte eine kräftige, recht breite Selbstumkehr, die auch mit geringer Dispersion festzustellen ist.

Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn N_2 durch CO_2 ersetzt wurde, womit gezeigt ist, daß CO_2 in diesem Wellenlängenbereich vollständig durchsichtig ist. Zugleich ist hier eine einfache Anordnung angegeben, durch die Spektraluntersuchungen in diesem Wellenlängenbereich mit einfachen Hilfsmitteln von der Absorption der Luft ohne Benutzung eines „Vakuum"-Spektrographen unabhängig zu machen sind. Die Beobachtung bestätigt, daß die Banden nicht von der Hg-Lampe emittiert werden.

---

[1]) Revue d'Optique 1923, S. 384.

[2]) Zusammenfassende Bearbeitung von J. Franck, Phys. ZS. **22**, 388, 1921.

b) Nunmehr ist die Entscheidung zwischen Fluoreszenz und Absorption zu treffen. Wird mit Steubing angenommen, daß eine Fluoreszenz in der unmittelbaren Umgebung der Hg-Lampe auftritt, so müssen die Banden erscheinen, wenn die Nachbarschaft der Lichtquelle photographiert wird, und zwar muß in diesem Falle nur Fluoreszenz ohne Überlagerung des Emissionsspektrums der Lampe erscheinen. Um dieses nachzuweisen, wurde eine etwa 7 mm von dem Rande der Hg-Lampe entfernte Stelle mit einer Quarzlinse auf den Spalt des mit Luft gefüllten Spektrographen projiziert. Die Quarzlinse wurde so justiert, daß die Nachbarschaft der Lampe für λ 1900 Å scharf auf den Spalt abgebildet war. Nach einer vierstündigen Belichtungszeit war auf der photographischen Platte keine Spur der Banden zu erkennen, während die intensiven Linien dieser Gegend durch diffuses Licht auftraten. Bei direkter Beleuchtung und sonst unveränderter Anordnung kamen die Banden nach 20 Minuten zum Vorschein. Hieraus ist zu schließen, daß eine Fluoreszenzerscheinung nicht vorliegt.

c) Die einzige Möglichkeit, die übrigbleibt, ist die Deutung der Banden durch Absorption. Diese Deutung läßt sich mit Sicherheit noch durch einen anderen Versuch bestätigen. Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen jeder Aufnahme eines Emissionsspektrums — also auch eines Fluoreszenzspektrums — einerseits und eines Absorptionsspektrums andererseits ist folgender: Der emittierende Körper muß vor dem Spalt des Spektrographen stehen; der absorbierende Körper kann statt dessen auch irgendwo im Lichtweg innerhalb des Spektrographen angebracht werden. Vor dem Spalt muß bei der Absorptionsaufnahme lediglich die Lichtquelle stehen. Zur Untersuchung der Sauerstoffbanden wurden deshalb zwei Aufnahmen verglichen. Wird zunächst der ganze Lichtweg mit N_2 ausgefüllt, so verschwinden wie gesagt die Banden; wird dann lediglich das Kamerarohr mit atmosphärischer Luft gefüllt, so treten die Banden mit voller Stärke auf. Diese Beobachtung ist nicht mit der Deutung der Banden als Fluoreszenzspektrum vereinbar; sie ist vielmehr ausschließlich durch Absorption zu deuten.

IV. Entstehung des Emissionsspektrums. Gegen die Auffassung als Absorptionsspektrum wäre der Einwand möglich, daß bei Steubings Versuch mit dem Geisslerrohr das in diesem emittierte Sauerstoffspektrum durch Absorption in der Luft wieder verschwinden müßte. Daß dieser Einwand nicht zutrifft, zeigt folgende Überlegung. Im Geisslerrohr werden dieselben Banden durch Anregung von Sauerstoff zur Emission gebracht. Von vornherein ist anzunehmen, daß dieses Emissions-

spektrum einen größeren Linienreichtum hat als das Absorptionsspektrum. Den entsprechenden Unterschied zwischen Absorption und Emission wies an den Jodbanden P. Pringsheim[1]) nach und deutete ihn durch den Hinweis, daß bei elektrischer Anregung weit mannigfachere Übergänge der Rotationsquanten und Kernschwingungen stattfinden als bei Absorption. Steubings Beobachtung mit dem Geisslerrohr möchten wir deshalb deuten als ein viel linienreicheres Emissionsspektrum, von dem derselbe Teil in der atmosphärischen Luft absorbiert wird wie beim kontinuierlichen Spektrum der Hg-Lampe. Schließlich ist daran zu denken, daß im Geisslerrohr die Sauerstofflinien auch verbreitert werden können — etwa durch Starkeffekt — gegenüber den Absorptionslinien des Sauerstoffs. In diesem Falle würde nur der Kern jeder Linie absorbiert werden.

Im vorhergehenden Abschnitt ist gezeigt, daß die Banden durch Luftabsorption entstehen; so müssen wir annehmen, daß die Hg-Lampe ein kontinuierliches Spektrum oberhalb 1849 emittiert. Der Quecksilberdampf wird im allgemeinen als einatomig angenommen. Ein kontinuierliches Band würden wir deshalb in der Hg-Lampe zunächst nicht erwarten, insbesondere nicht bei Frequenzen, die weit unter der Grenzfrequenz der Hauptserie liegen. Jedoch ist die Bandenfluoreszenz des Hg-Dampfes ein Zeichen dafür, daß auch Hg_2-Moleküle unter gewissen Bedingungen existieren. Sie wird angeregt durch Linien eines großen Wellenlängenbereiches unterhalb 2500 Å, was auf das Vorhandensein von ausgedehnten Absorptionsbanden im Ultraviolett schließen läßt. Diese sind von McLennan und Edwords[2]) beobachtet worden. Auf einer ihrer Aufnahmen ist zu erkennen, daß die Absorptionsbande bei λ 1849 Å bei größerer Dampfdichte sich bis λ 2100 Å ausdehnt. Daß die Banden bei starker Belastung der Lampe besonders deutlich zum Vorschein kamen, läßt sich durch das Vorhandensein einer größeren Anzahl von emittierenden Molekülen bei höherer Dampfdichte erklären. Daß die Banden in Absorption und Emission ein kontinuierliches Spektrum ergeben, wird gerade, wie Franck und Grotrian[3]) bei den Banden in der Gegend von 2536,7 Å gezeigt haben, erklärt durch das große Trägheitsmoment des Hg_2-Moleküls und die dadurch bedingte Kleinheit der Rotationsquanten. Der Abstand benachbarter Rotationsquanten ist kleiner als der Dopplereffekt bei der herrschenden Temperatur.

---

[1]) ZS. f. Phys. **8**, 126, 1921.
[2]) Phil. Mag. **30**, 695, 1915.
[3]) ZS. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922.

Beim Funken entsteht der kontinuierliche Grund durch Druckverbreiterung der Linien des Emissionsspektrums des Sauerstoffs.

Dies Emissionsspektrum gehört, da Teile von ihm in Absorption auftreten, jedenfalls neutralen Molekülen an. Nach der üblichen Bezeichnung gehört es also zum Bogenspektrum des Sauerstoffs. Wir werden deshalb erwarten, daß es im Lichtbogen noch intensiver auftritt als im Funken. Der Versuch bestätigt die Erwartung. So zeigt z. B. der Al-Bogen in Luft dieselben Banden weit kräftiger als der Al-Funken in Luft.

V. Zusammenhang mit der Bandentheorie. Solange wir mit Steubing die Banden als Emissionsbanden auffassen, also die geschwärzten Linien der Platte als Bandenlinien betrachten, erscheint uns die Bande nach kurzen Wellen abschattiert. Dieser Beobachtung entspricht die übliche Form der Banden. Fassen wir jedoch die Banden als Absorptionserscheinung auf, d. h. betrachten wir die hellen Stellen der Platte als Bandenlinien, so beobachten wir Banden, die im Gegensatz zu dem eben Gesagten nach langen Wellen abschattiert sind. Welche Eigenschaft des Moleküls hängt mit dieser Richtung der Abschattierung zusammen?

Der Verlauf der Linien einer Teilbande wird dargestellt durch die Formel: $\nu = A + 2Bm + Cm^2$ [1]), die eine Parabel liefert, deren Scheitelpunkt bei kleinen Schwingungszahlen und deren Öffnung nach abnehmenden Wellen liegt. Sie stellt also eine Bande dar, deren Kante nach langen Wellen hin liegt. Da jedoch bei uns die Kante nach kurzen Wellen hin liegt, brauchen wir für die graphische Darstellung eine Parabel, deren Scheitel ebenfalls nach kurzen Wellen zu liegt. Ihre Gleichung hat die Besonderheit, daß der Faktor $C = \frac{h}{8\pi^2}\left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J}\right)$ der obenstehenden Formel negativ ist. Hieraus ist abzulesen, daß für unsere O_2-Banden $J' > J$, d. h. daß das Trägheitsmoment des angeregten Zustandes größer ist als das Trägheitsmoment des normalen Zustandes. Offenbar ist z. B. bei den Cyanbanden das Umgekehrte der Fall.

VI. Das absorbierende Molekül. Welchem Molekül gehören die Banden an? Da die Banden ihren Ursprung in der Luft haben, kommen zunächst Stickstoff und Sauerstoff als Träger der Banden in Frage. Ferner kann infolge der ozonisierenden Wirkung des ultravioletten Lichtes im Strahlengang Ozon vorhanden sein, das die Absorption hervorrufen könnte.

[1]) Bezeichnungen sind entnommen dem Buche von A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., 7. Kap., § 3.

Steubing hat die Banden dem Sauerstoff zugeschrieben, da ganz die gleichen Banden im Geisslerrohr mit O_2 auftreten. Wenn wir dieses Ergebnis auch für richtig halten, können wir doch diesen Beweisgrund bei der Auffassung als Absorptionsspektrum nicht anerkennen. Denn jedes beliebige kontinuierliche Spektrum in diesem Bereich wird uns in einem mit Luft gefüllten Spektrographen diese Absorptionsbanden zeigen. Daß in der Tat der Sauerstoff der Träger des Spektrums ist, folgt daraus, daß von den Bestandteilen der Luft nur der Sauerstoff in diesem Bereich absorbiert. Zu entscheiden bleibt die Frage, ob das normale Molekül O_2 oder das durch Bestrahlung entstehende Molekül O_3 Träger des Spektrums ist. Beantwortet wird die Frage dadurch, daß die Absorption einer Luftschicht untersucht wird, die nur von äußerst schwacher Strahlung der Hg-Lampe durchsetzt wird. Zu diesem Zweck wurde der ganze Strahlengang außer dem Kamerarohr mit N_2, jedoch das Kamerarohr mit Luft oder reinem Stickstoff gefüllt. Außerdem wurde bei dem Versuch durch kräftiges Strömen für dauernde Erneuerung gesorgt, so daß O_3-Bildung keine Rolle spielen konnte. Der Spalt des Spektrographen wurde eng und niedrig gewählt, so daß die Luft im Kamerarohr nur von einem winzigen Bruchteil der ultravioletten Strahlung getroffen wird, die in der nächsten Umgebung des Lichtbogens herrscht. Die Aufnahme zeigte genau dieselbe kräftige Absorption wie die anderen. Daraus folgt, daß die Absorptionsbanden dem normalen Molekül O_2 angehören.

Aus dem Abstand benachbarter Kanten lesen wir das Kernschwingungsquant des O_2-Spektrums ab. Sein Wert ist etwa $600\,cm^{-1}$. Da wir annehmen müssen, daß bei Zimmertemperatur die Kernschwingung des O_2-Moleküls nicht erregt ist, und daß beim Absorptionsvorgang die Änderung der Kernschwingung um den Betrag größer als 1 nach dem Auswahlprinzip gestattet ist, so geben uns die gemessenen Kantenabstände jedenfalls das Kernschwingungsquantum des durch Absorption entstandenen angeregten Zustandes. Die Berechnung des Trägheitsmomentes aus dem Bandengesetz ist strenggenommen nicht möglich, solange wir die Lage der Nullinien nicht kennen. Wenn wir versuchsweise annehmen, daß die Nullinie nahe dem Bandenkopf liegt, also mit Deslandres die Stellenzahl vom Bandenkopf ausrechnen, so gelangen wir zu einem Wert des Trägheitsmomentes von $6{,}3 \cdot 10^{-40}\,g\,cm^2$. Seine Größenordnung stimmt mit den anderweitig bekannten Werten überein.

VII. Prüfung des Beerschen Gesetzes: In der Luft ist das Mengenverhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff 1 : 4. Da Sauerstoff in unserem Spektralgebiet der absorbierende Teil ist, so wurde erwartet, daß

die Banden deutlicher zum Vorschein kommen, wenn die Zahl der absorbierenden Moleküle vermehrt wird. Es wurde eine Aufnahme gemacht, bei der der Spektrograph nur mit Sauerstoff gefüllt war. Das Ergebnis war nicht das erwartete. An Stelle der Banden trat kontinuierliche Absorption ein. Dieser Übergang zur kontinuierlichen Absorption könnte von der größeren Gesamtmenge des Sauerstoffs im Lichtweg herrühren. Dann müßte die gleiche Erscheinung auch bei fünfmal so langem Lichtweg in Luft auftreten. Andererseits kann eine Einwirkung der benachbarten Sauerstoffmoleküle aufeinander vorliegen, die in der Luft wegen der Mischung mit einer größeren Stickstoffmenge eine geringere Rolle spielt. Das Beersche Gesetz läßt erwarten, daß die erste der beiden Möglichkeiten zutrifft. Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten gibt also gleichzeitig eine Prüfung des Beerschen Gesetzes.

Verglichen wurden zwei Aufnahmen, bei denen im Strahlengang die gleiche Anzahl Moleküle jeder Art vorhanden war, jedoch in verschiedener Anordnung: Eine Aufnahme mit Luft im Strahlengang, die andere Aufnahme mit N_2 im größeren Teil, etwa $^4/_5$ des Strahlenganges, und mit O_2 im Rest des Lichtweges. Jedoch die Ergebnisse waren ganz verschieden. Werden die O_2-Moleküle in einem Raum konzentriert, so tritt kontinuierliche Absorption ein. In unserem Versuch ist also im Gegensatz zum Beerschen Gesetz nicht die Gesamtzahl der Moleküle für die Absorptionswirkung allein maßgebend; vielmehr spielt die Wirkung benachbarter Moleküle aufeinander eine wesentliche Rolle.

Um zu versuchen, ob auch andere Moleküle diese verbreiternde Wirkung auf die Sauerstoffmoleküle ausüben, wurde CO_2 an Stelle des Stickstoffs zum O_2 zugesetzt. CO_2 wurde gewählt, weil von den CO_2-Molekülen als Dipolen eine stark verbreiternde Wirkung zu erwarten ist. Die Mischung — 4 Teile CO_2 + 1 Teil O_2 — strömte durch den ganzen Lichtweg zwischen Lampe und Platte. Die Aufnahme zeigte ganz dieselben wohldefinierten Banden wie bei Luftfüllung des Apparates. Eine verbreiternde Wirkung der CO_2-Moleküle liegt also nicht vor. Bei den Versuchen von Füchtbauer[1]) über die Verbreiterung der Linie 2536,7 durch Zusatz fremder Gase von hohem Druck hat CO_2 eine merklich stärkere Wirkung als O_2, wenn auch dort die Wirkungen verschiedener untersuchter Gase sämtlich der Größenordnung nach übereinstimmen. Unser Versuch mit O_2 läßt vermuten, daß der Übergang vom Banden- zum kontinuierlichen Spektrum nicht durch gewöhnliche Linienverbreite-

[1]) Ann. d. Phys. (4) **71**, 204, 1923.

rung zustande kommt, sondern durch irgend eine spezifische Wirkung der O_2-Moleküle aufeinander.

Anmerkung: Die Abweichung, die Ångström[1]) bei der Untersuchung der ultraroten Absorptionsbanden des CO_2 vom Beerschen Gesetz entdeckte, verhält sich wesentlich anders. Gerade bei den entsprechenden Versuchen — gleiche Gesamtzahl CO_2-Moleküle, einmal im kleinen Raum konzentriert, sodann im großen Raum mit fremden Gasen durchmischt — erhielt Ångström die gleiche Absorptionswirkung. Abweichende Wirkung erhielt er jedoch, wenn er die gleiche Zahl Moleküle ohne Fremdgas unter verschiedenen Gesamtdrucken, also in verschieden langen Räumen durchstrahlte. Nach den Messungen von G. Hertz[2]) ist bei genauerer Messung die Abweichung vom Beerschen Gesetz etwas anders als nach Ångström.

Zusammenfassung.

Untersucht wird die Entstehungsweise der im Spektrum der Quecksilberlampe auftretenden Sauerstoffbanden im Bereich λ 1840 bis 2000 Å. Mit verschiedenen Methoden wird nachgewiesen, daß die Banden nicht durch Fluoreszenz entstehen, sondern daß sie als Bandenabsorption des Luftsauerstoffs auf dem Hintergrund eines kontinuierlichen Spektrums aufzufassen sind.

Eine einfache Anordnung eines Quarzspektrographen für Füllung mit Gasen wird beschrieben, die Aufnahmen bis etwa herab zu λ 1840 Å ohne Störung durch Absorption des Luftsauerstoffs gestattet.

Kohlendioxyd erwies sich für λ 1840 bis 2000 Å als durchsichtig.

Das kontinuierliche Spektrum wird von der Hg-Lampe emittiert. Beim Funken entsteht in der Luft durch elektrische Erregung in unserem Wellenlängenbereich ein Sauerstoffspektrum, das, wie theoretisch zu erwarten, weit linienreicherer als das Absorptionsspektrum ist und als kontinuierlich erscheint.

Die Banden, deren Auftreten im Luftfunken zwischen Metallelektroden bekannt ist, treten in Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung weit intensiver im Luftbogen zwischen Metallelektroden auf.

Die Abschattierung der Banden nach langen Wellen — im Gegensatz z. B. zu den Cyanbanden — wird gedeutet durch einen Absorptionsvorgang, bei dem der angeregte Molekülzustand größeres Trägheitsmoment hat als der Normalzustand.

[1]) R. W. Wood, Physical Optics, New York 1923. S. 444.
[2]) Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 617, 1911.

In Übereinstimmung mit Steubing werden die Banden dem Sauerstoff zugeschrieben. Insbesondere wird das normale Molekül O_2, nicht das durch ultraviolette Bestrahlung entstandene Molekül O_3, als Träger der Banden erkannt.

Im Widerspruch zum Beerschen Gesetz ist für die absorbierende Wirkung nicht das Produkt Sauerstoffdruck × Schichtdicke maßgebend. Vielmehr bewirkt reiner Sauerstoff eine weit intensivere, kontinuierliche Absorption als der mit Kohlendioxyd oder Stickstoff vermischte Sauerstoff.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Dr. Oldenberg im hiesigen Institut ausgeführt. Herrn Dr. Oldenberg bin ich für seine reichliche Unterstützung, die er mir während der Ausführung der Arbeit angedeihen ließ, zu großem Danke verpflichtet. Ebenso habe ich Herrn Professor Franck für die freundliche Überlassung der Apparate des Instituts zu danken.

Göttingen, II. Physikal. Institut der Universität, im Januar 1925.

Über einen neuen Spektralapparat, Monochromator und Quarzspektrographen mit gekreuzten Prismen zur Erzielung höchster spektraler Reinheit, für das Gebiet von 200 mμ bis 2 μ.

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. Januar 1925.)

Zur Erreichung hoher spektraler Reinheit reichen die gebräuchlichen spektroskopischen Apparate bekanntlich nicht aus, denn sie lassen alle mehr oder minder falsches Licht in das Okular, den Austrittsspalt oder auf die photographische Platte gelangen. Wenn es darauf ankommt, wirklich nur Licht einer bestimmten Wellenlänge zu erhalten, dann muß die Apparatur anders beschaffen sein. Vielfach hat man sich zweier hintereinander geschalteter selbständiger Spektralapparate oder Monochromatoren bedient, wobei der Sekundärspalt des ersten Apparates als Lichtquelle für den Primärspalt des zweiten Apparates diente. Diese Apparatur — so gut und einwandfrei sie ist — hat den Nachteil einer gewissen Umständlichkeit. Angenehmer ist es, diese zwei Apparate in einem Apparat zu vereinigen.

Newton, der Altmeister der Spektroskopie, bediente sich zur Erzielung größter Homogenität der Methode der gekreuzten Prismen. Auch Stokes und dann Kundt haben den besonderen Wert der gekreuzten Spektren erkannt.

Einen Spektrographen mit gekreuzten Kalkspatprismen zur Untersuchung „des ultravioletten Endes des Sonnenspektrums“ beschreiben A. Miethe und E. Lehmann[1]). Später hat dann die gleichen Arbeiten A. Wigand[2]) mit demselben Apparat fortgesetzt.

Dieser Apparat war lediglich als Spektrograph konstruiert und konnte für subjektive Beobachtungen und als Monochromator nicht verwendet werden.

Der nachfolgend kurz beschriebene Apparat[3]) hingegen ist für alle diese Zwecke verwendbar.

---

[1]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1909, S. 268—277.

[2]) Albert Wigand, Phys. ZS. **14**, 1144—1148, 1913.

[3]) Das erste Exemplar wurde für Herrn Prof. Dr. C. Dorno in Davos angefertigt, in dessen Gemeinschaft auch die Konstruktion erfolgte.

Beschreibung. Obwohl der Apparat (Fig. 1) ein zusammenhängendes Ganzes bildet, kann man ihn doch gewissermaßen aus zwei Apparaten bestehend ansprechen und wir werden deshalb auch der Kürze halber von Teil I und Teil II sprechen. Die Teile I und II bestehen wie jeder andere Monochromator in der Hauptsache aus Eintrittsrohr, Dispersionssystem und Austrittsrohr, nur mit dem Unterschied, daß der Sekundärspalt (*Sp* 2) von I gleichzeitig den Primärspalt

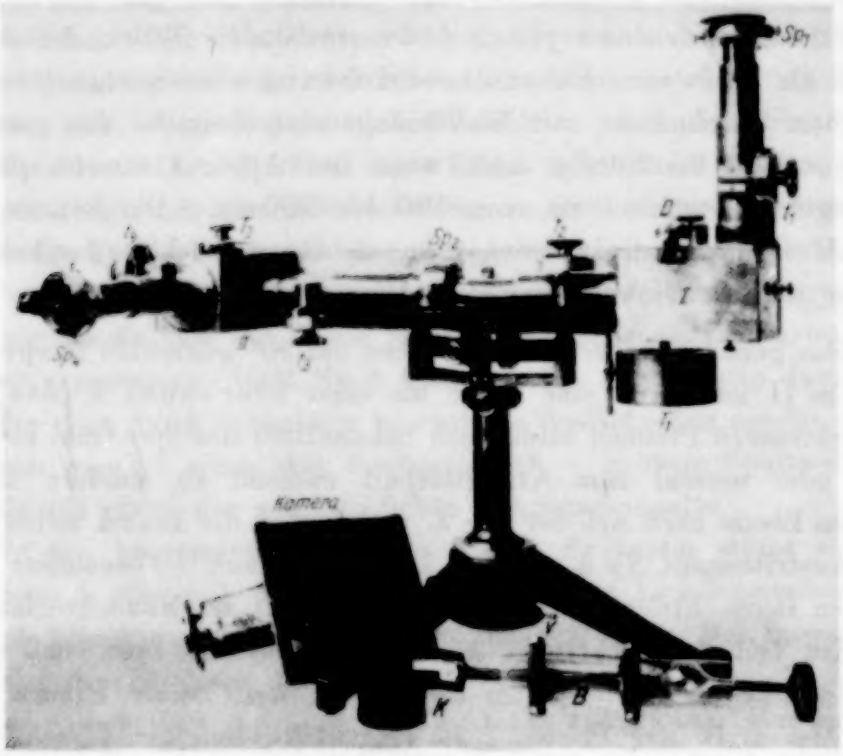


Fig. 1.
Spektralapparat mit gekreuzten Prismen für das Gebiet von 200 mμ bis 2 μ.
Gesamtansicht.

von II bildet, also insgesamt nur drei Spalte statt vier zur Anwendung gelangen.

Als Dispersionssysteme kommen für das sichtbare Gebiet zwei schwere Flintprismen nach Abbe mit konstanter Ablenkung von 90° mit einer Dispersion von 3° 25′ für *C* bis *F*, und für das ultraviolette Gebiet zwei Quarzdoppelprismen nach Straubel mit konstanter Ablenkung von ebenfalls 90° mit einer Dispersion von 9° 45′ von 200 bis 600 mμ zur Anwendung. Die Prismen sind auf Metalltischen befestigt, mit denen sie rasch und leicht gegeneinander so ausgewechselt werden können, daß sie stets ihre Lage beibehalten.

Als Objektive O_1, O_2, O_3 und O_4 dienen für alle Fälle vier Quarzlinsen, die bei allen Rohren ebenso wie bei den früher in dieser Zeitschrift[1]) von mir beschriebenen Apparaten durch Zahn und Trieb verstellt werden können. Auf allen vier Trieben sitzt je eine Teiltrommel t_1 bis t_4 mit Wellenlängenteilung. Die Gesamtverschiebung der Objektive beträgt für das Gebiet von 700 bis 200 mμ etwa 28 mμ. — Bei einer nutzbaren Öffnung von 30 mm haben die Objektive ein Öffnungsverhältnis von 1 : 5,2 bei 500 mμ und 1 : 4,5 bei 200 mμ.

Das Dispersionssystem I des vertikalen Teiles des Apparates besitzt als Meß- oder Einstellvorrichtung eine Spiralnuttrommel T_1 von 8 cm Durchmesser mit Wellenlängeneinteilung für das gesamte Gebiet von 800 bis 200 mμ oder, wenn der Apparat nur für das Ultraviolettgebiet bestimmt ist, von 500 bis 200 mμ. Die Einstellungs- oder -Meßgenauigkeit beträgt im sichtbaren Gebiet durchschnittlich 0,2 mμ, im Ultraviolettgebiet etwa 1 bis 2 mμ.

Das genau gleichartige zum ersten um 90° gekreuzte Dispersionssystem II ist durch eine Achse um seine brechende Kante drehbar. Bei gekreuzten Prismen bildet sich bekanntlich das Spektrum nicht senkrecht oder normal zum Austrittsspalt stehend ab, sondern auf einer schiefen Ebene nach Art der Fig. 2, wobei aber die Linien selbst parallel dem Austrittsspalt Sp 4 stehen. Damit man nun — besonders bei subjektiven Beobachtungen und wenn der Apparat als Monochromator dient — jeden Teil des Spektrums so heben und senken kann, daß er durch die Mitte des Austrittsspaltes Sp 4 geht, muß dieses Prisma drehbar sein. Ist z. B. das Prisma I so eingestellt, daß die Linie B zentral ist und das Prisma II so, daß es B durch die Mitte des Spaltes Sp 4 schickt, dann wird, im Falle daß Prisma I für die Linie H eingestellt wird, diese zu weit ab vom Spalt Sp 4 abgebildet oder nur ein Teil dieser Linie in Spalt Sp 4 erscheinen und man muß das Prisma II drehen, um H durch den Spalt Sp 4 zu bekommen. — Damit man nun analog der Einstellung des Prismas I das Prisma II einstellen kann, besitzt die Drehachse eine durch eine (in der Figur nicht sichtbare) Schraube bewegte Teiltrommel T_2 mit einer weniger fein geteilten Wellenlängeneinteilung. — Für photographische Aufnahmen ist die Drehung des Prismas ohne Bedeutung und auch nicht ausführbar. Das Photogramm liegt nur nicht wie sonst normal, sondern schräg auf der Platte.

---

[1]) C. Leiss, ZS. f. Phys. **9**, 203—206, 1922, Nr. 3; **10**, 399—402, 1922, Nr. 6.

Um jegliches falsches Licht abzuhalten und alle die Strahlen unwirksam zu machen, die an den Linsen- und Prismaflächen aus verschiedenen Ursachen zerstreut werden, befindet sich vor dem Prisma II eine Blende.

Über die Homogenität in den verschiedenen Spektralbezirken möchte ich auf die früher veröffentlichte Zahlentafel [1]) verweisen.

Die Spalte sind symmetrisch und mit Teiltrommel, deren Intervalle 0,04 mm angeben, versehen, 0,01 mm können mit Sicherheit geschätzt werden. Der Hauptkörper der Spalte ist nach einem Einheitsmaß rund gehalten und mit zwei Klemmschrauben versehen, um Röhren mit Linsen usw. jederzeit passend aufzustecken. Auf den sekundären Spalt *Sp* 4 von II z. B. kann eine Röhre aufgesteckt werden, welche eine Linse trägt, mit der man entweder in ihrer doppelten Brennweite ein Bild des Spaltes erzeugt, oder aus welcher ein paralleles Strahlenbündel austritt. Zwei auf das Rohr aufgetragene Wellenlängenskalen dienen zur Einstellung der Linse für die verschiedenen Lichtarten.

Der gemeinsame Spalt *Sp* 2 könnte auch zweckmäßig durch zwei freihändig oder durch Schrauben bewegliche Spaltblenden ersetzt werden, mit denen man — wenn das erwünscht ist — größere Spaltweiten erzielte als mit einem der gebräuchlichen Mikrometerspalte.

Für den bequemeren Austausch der Prismen stülpt sich über das Prisma I eine mit drei Schrauben befestigte Lichtschutzkappe, die sich nach Lösen der Schrauben sofort abheben läßt. Bei Prisma II ist ein Deckel des Gehäuses abnehmbar.

Gebrauch des Apparates im Laboratorium. Zur bequemen Beleuchtung des horizontal stehenden Primärspaltes *Sp* 1 von I wird auf denselben eine Kappe *K* aufgesetzt, die ein totalreflektierendes Quarzprisma trägt. Dieses Prisma ist drehbar, eine Schnappfeder hält das Prisma in drei unter 90° versetzten Stellungen fest, so daß die Lichtquelle je nach Bedarf hinter oder zu beiden Seiten des Apparates aufgestellt werden kann.

a) Subjektive Beobachtung. Der Sekundärspalt *Sp* von II wird aus dem Austrittsspalt herausgezogen und durch ein Ramsdenokular $f = 20$ mm, das dem Beobachtungsrohr eine Vergrößerung von + 8 gibt, ersetzt. Das diagonal stehende Fadenkreuz ist durch eine Schraube justierbar, damit man den Kreuzungspunkt genau in Übereinstimmung mit dem Sekundärspalt bringen kann.

[1]) ZS. f. Phys. **9**, 205, 1922.

b) Monochromator. Das Okular ist durch den Sekundärspalt *Sp* 4 ersetzt.

c) Quarzspektrograph. Das Austrittsrohr mit dem Spalt *Sp* 4 ist durch zwei Schrauben mit Bajonettverschluß mit dem Gehäuse des Prismas II verbunden. Nach Abnahme desselben kann sofort in gleicher Weise die für Reihenaufnahmen eingerichtete und fertig abgestimmte Kamera für 6 × 9 cm angesetzt werden. — Für die Begrenzung der Spektren in der Höhe oder Breite kann auf den Primärspalt *Sp* I eine drehbare Blende aufgesteckt werden, die vier Öffnungen von 10, 7,5 und 3 mm besitzt. Bei Arbeiten mit sehr intensiven Lichtquellen wird sich immer eine kleinere Blende und nicht die volle Spalthöhe empfehlen.

Der Spalt (*Sp* 2 und 3) wird durch einen einfacheren speziell für Photoaufnahmen dienenden Spalt mit zwei freihändig verschiebbaren Backen und einen mit drei Spaltblenden versehenen Schieber ersetzt. Mit diesem Spalt „schneidet" man sich — unter Verwendung eines über den Spalt gehaltenen oder geklebten Uranglases, auf dem man mit einer schräg von oben gehaltenen Lupe die fluoreszierenden Linien erblickt — den Teil des Spektrums heraus, der photographiert werden soll. Sämtliche Teiltrommeln und die Schieberöhre an der Kamera sind auf denjenigen mittleren Teil des Spektralbezirkes eingestellt, der aufgenommen werden soll. Die Quarzlinse des Antrittsrohres II ist herausgezogen und in die Schiebehülse der Kamera eingesteckt. Aufnahmen, die sich über das ganze Ultraviolettgebiet erstrecken und gleichmäßig scharf erscheinen, sind mit gewöhnlichen Linsen nicht zu erhalten, weil die zweite Linse ja ein unter etwa 27° zur Linsenachse liegendes Spektrum erzeugt (wie bei Quarzspektrographen) und dieses schiefliegende Spektrum von gewöhnlichen Linsen nicht gleichzeitig scharf auf der Platte abgebildet werden kann. Das wäre nur einigermaßen möglich, wenn man statt der einfachen Linsen O_1 und O_2 Quarzfluoritachromate anwendete. Ganz vollkommen scharf wäre aber auch hier das Spektrum nicht über das ganze Gebiet, weil man Objektive mit so großem Öffnungsverhältnis nicht von 500 bis 200 mμ achromatisieren kann. Bei Anwendung eines

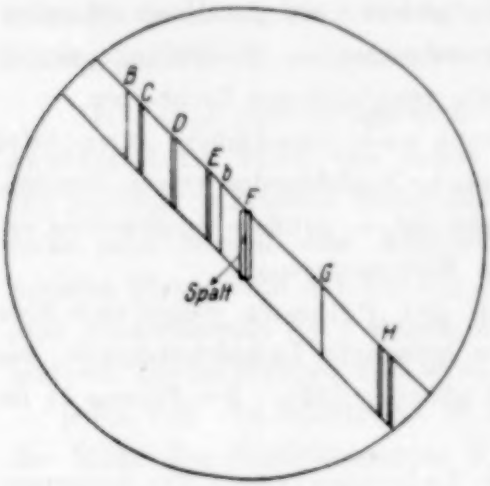


Fig. 2.
Spektrum bei gekreuzten Prismen.

solchen Quarzfluoritachromats würde das Spektrum statt unter 27° unter etwa 75° (also 15° von der Normalstellung abweichend) liegen.

Aber auch ohne Quarzfluoritachromat ist das gesamte Spektrum von 500 bis 200 mμ gleichmäßig scharf — soweit dies überhaupt mit ebenen Platten erreichbar ist — zu bekommen, wenn man die beiden mittleren Rohre mit den Objektiven O_2 und O_3 entfernt und das zum ersten gekreuzt stehende zweite Dispersionssystem mit seinem Gehäuse näher an das erste Dispersionssystem, wie bei dem Apparat von A. Miethe und E. Lehmann [1]) heranbringt. Die beiden mittleren Rohre und das Gehäuse mit dem Dispersionssystem II sind zu diesem Zwecke so befestigt, daß sie nach ihrem Abschrauben wieder genau an die ursprüngliche Stelle kommen. Auch das Gehäuse für das Dispersionssystem II besitzt Stellstifte, so daß es in beiden Stellungen immer seinen richtigen Platz einnimmt.

Gebrauch des Apparates für die Untersuchung des Sonnenspektrums. Hierfür wird zunächst das totalreflektierende Prisma in der kleinen Kappe K vom Primärspalt Sp 1 abgenommen. Das gewöhnliche hoch- und tiefstellbare Stativ wird durch ein anderes — wie es Fig. 1 zeigt — ersetzt, welches gestattet, den Apparat um eine vertikale und eine horizontale Achse zu drehen. Die mit dem Speichenrad v klemmbare vertikale Achse ist im Kernstück des Dreifußes gelagert und gestattet eine Drehung um 360°, die Horizontalachse erlaubt den Apparat um 90° von der Vertikallage des Eintrittsrohres bis zur Horizontallage zu neigen. Um bei der großen Intensität des Sonnenlichtes unbedingt eine Verschleierung der Platte bei längeren Expositionen zu verhindern, kann man noch nach einem Vorschlag von Cornu, ein auch in der vorstehend zitierten Arbeit von A. Wigand angewendetes Lichtfilter aus Bromdampf anwenden, das in den Gang der Lichtstrahlen vor dem Primärspalt Sp 1 eingeschaltet wird. Dieses Filter (B in Fig. 1) absorbiert die Strahlen von Gelbgrün bis ins minder abgelenkte Ultraviolett, also die Strahlen, die hauptsächlich die Platte verschleiern, aber die Strahlen unter 300 mμ durchläßt. — Das Filter besteht aus einer etwa 20 cm langen und etwa 3,5 cm weiten Glasröhre, die an beiden Enden durch eine Quarzplatte verschlossen ist. In ein seitliches Ansatzrohr wird so viel Brom eingelassen, daß der Bromdampf im Innern gesättigt bleibt. Eine vor der Bromdampfröhre befindliche Quarzlinse vom gleichen Öffnungsverhältnis wie das Kollimatorobjektiv erzeugt auf dem Spalt Sp 1 ein Bildchen der Sonne.

[1]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1909, S. 268—277.

Um den Apparat bei Untersuchungen der Sonnenstrahlen gegen die Sonne zu richten, befindet sich neben dem Eintrittsrohr von I ein Diopter D mit einschaltbarem Rauchglas. Vor dem Einblick ist zur bequemeren Beobachtung ein totalreflektierendes Prisma angebracht.

Prüfung und Berichtigung des Apparates. Die Nachprüfung und Berichtigung der Wellenlängentrommel T_1 des Primas I geschieht am besten unter Verwendung von Funken oder Röhrenlicht. Im sichtbaren Gebiet — zu subjektiven Beobachtungen — benutzt man zur Justierung das Okular, stellt auf eine Linie von bekannter Wellenlänge ein und dreht nun die Wellenlängentrommel T_1 unter Festhalten des Drehknopfes, bis der betreffende Teilstrich von T_1 der Einstellung im Okular entspricht. Geringe Differenzen lassen sich sehr gut ausgleichen durch seitliches Verschieben des Fadenkreuzes mit der Stellschraube am Okular. — Als Monochromator im sichtbaren Gebiet dienend, bringt man an Stelle des Okulars den Sekundärspalt Sp 4 von II, beobachtet mit einer Handlupe den Spalt, stellt auf eine Linie von bekannter Wellenlänge ein und dreht T_1 in oben angegebener Weise. — Damit der Sekundärspalt Sp 4 von II und das Okularfadenkreuz genau miteinander übereinstimmen, kann man nach erfolgter Justierung mit dem Spalt Sp 4 das Okular einsetzen, T_1 in ihrer Einstellung belassen und nun das Fadenkreuz so justieren, daß der Kreuzungspunkt mit der betreffenden Einstelllinie genau koinzidiert.

Im Ultraviolett kommt für die Prüfung und Berichtigung nur der Sekundärspalt Sp 4 von II in Frage. Man klemmt zwischen die Spaltbacken ein fluoreszierendes Urangläschen, beobachtet dieses mit einer Handlupe (Uhrmacherlupe) schräg von oben, stellt eine fluoreszierende Linie von bekannter Wellenlänge zwischen den Spaltschneiden ein und dreht nun wieder in bekannter Weise T_1, bis der betreffende Teilstrich auf T_1 richtig steht. Die am Gehäuse von II befindliche kleine Wellenlängentrommel T_2 ist ebenfalls auf die betreffende Wellenlänge einzustellen, damit das Licht durch die Mitte des Spaltes Sp 4 geht.

Wie bereits eingangs erwähnt, kann dieser Apparat auch so gebaut werden, daß die Prismen parallel zueinander stehen. Für gewisse Zwecke im Laboratorium wird diese Anordnung vorzuziehen sein.

Untersuchungen im sichtbaren Gebiet und Ultrarot. Bis zu einem gewissen Grade (etwa bis zu 2 μ) lassen sich auch unter Verwendung der Quarzoptik Arbeiten im ultraroten Teile ausführen. Zu diesem Zwecke besitzt die Wellenlängentrommel über 500 mμ noch eine Einteilung in 150 bis 200 gleiche Teile, mit Hilfe derer eine Eichkurve

hergestellt werden kann. Die kleinen Wellenlängentrommeln haben zur Fokussierung der Quarzlinsen noch Strichmarken jenseits 500 mμ bei 600, 700, 800 mμ und 1,5 μ. Der Teilstrich für 1,5 μ fällt nach einer Umdrehung der Trommel über 800 hinaus mit 210 mμ zusammen und ist durch die Zahl 1,5 besonders gekennzeichnet. 800 mμ und 1,5 μ liegen, da der Brechungsindex des Quarzes für 800 mμ und 1,5 μ nicht sehr verschieden ist, ziemlich nahe beisammen. — Für ein 60°-Quarzprisma, wie es hier als Straubel-Prisma zur Anwendung gelangt, ist die Dispersion im sichtbaren und ultraroten Teile gering; sie beträgt von 500 mμ 2 μ = 1° 26′.

Auf den letzten Spalt $Sp\,4$ kann für Energiemessungen eine Thermosäule aufgesteckt werden.

Untersuchungen über die Reflexion an teilweise lichtzerstreuenden Flächen.

Von **Hans Schulz** in Berlin-Friedenau.

(Vorläufige Mitteilung aus der Optischen Anstalt C. P. Goerz, A.-G., Berlin-Friedenau.)

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1925.)

Die an diffus reflektierenden Oberflächen zurückgeworfene Strahlung genügt weder dem Lambertschen Gesetz noch dem erweiterten Pokrowskischen. Bei Körpern, deren feineren Strukturelementen größere Schwankungen überlagert sind, sind die Abweichungen bereits bei Ein- und Ausfallswinkeln von 30° merklich.

Die Versuche, das ursprünglich rein phänomenologisch abgeleitete Lambertsche Gesetz für die Reflexion des Lichtes an rauhen Oberflächen experimentell oder theoretisch auf eine sichere Grundlage zu stellen, haben bisher noch nicht zu einem befriedigenden Ergebnis geführt. Die Annahmen, auf welchen die theoretischen Betrachtungen aufbauen, scheinen zu einseitig gewesen zu sein, insofern als entweder die diffuse Oberflächenreflexion außer acht gelassen [Lommel][1]), oder bei anderen die Rückstrahlung aus dem Innern nicht genügend berücksichtigt worden ist [Berry][2]). Man wird aber voraussetzen müssen, daß beide Vorgänge in erheblichem Maße die Intensität des ausgestrahlten Lichtes beeinflussen, daß mithin eine formelmäßige Darstellung mit mindestens zwei Körperkonstanten zu rechnen hat.

Nun weist aber das Lambertsche Gesetz überhaupt keine die Natur des Körpers kennzeichnende Größe auf, das Lommelsche Gesetz im wesentlichen eine, nämlich die Absorption, zu der für die Veränderung beim Übergang zur umgebenden Luft noch der Brechungsindex tritt. Die von Berry angegebene Formel hingegen berücksichtigt im wesentlichen die Verteilung und Lage der einzelnen Oberflächenelemente, während die Rückstrahlung aus dem Innern und damit der Einfluß der Brechung und Absorption als verschwindend klein betrachtet wird.

Entsprechend den theoretischen Arbeiten sind auch die experimentellen Untersuchungen meist einseitig orientiert. Der Hauptzweck der Versuche ist gewesen, Körper ausfindig zu machen, die sich in ihrem Verhalten dem Lambertschen Gesetz, das als Idealgesetz betrachtet

[1]) E. Lommel, Wied. Ann. **63**, 177—502, 1889.
[2]) E. M. Berry, Journ. Opt. Soc. Amer. **7**, 627—633, 1923.

wird, anpassen. Nun gilt zwar für gepreßte Pulver, wie H. Wright[1]) nachgewiesen hat, das Lambertsche Gesetz in guter Näherung für nicht zu große Einfalls- und Ausstrahlungswinkel, aber schon die Tatsache, daß die Änderungen von Einfalls- oder Ausstrahlungswinkel verschiedenen Einfluß auf die Intensität der emittierten Strahlung haben, läßt selbst in diesem Falle auf eine vom Lambertschen Kosinusgesetz abweichende unsymmetrische Form des wahren Gesetzes in bezug auf die geometrischen Bestimmungsstücke des Strahlenverlaufs schließen.

Erst in neuerer Zeit findet sich eine Umkehrung der Fragestellung, indem die Abweichungen für eine Anzahl nahezu diffus strahlender Körper systematisch bestimmt werden, wobei aber der Grund dieser Abweichungen nicht näher erörtert wird[2]). Erst vor kurzem ist von Pokrowski[3]) der Versuch gemacht worden, die bei größeren Winkeln besonders stark auftretenden Abweichungen elementar zu erklären. Nach Pokrowski kann man das von einer matten Oberfläche reflektierte Licht in zwei Komponenten J_r' und J_r'' zerlegen, deren eine J_r', das unmittelbar an den Oberflächenelementen reflektierte Licht bezeichnet, während die zweite das aus dem Innern zurückkehrende Licht bezeichnet. Für letztere wird angenommen, daß sie dem Lambertschen Gesetz genügt, für erstere aber, daß infolge der Aufspaltung der Fläche in eine große Zahl von Elementarspiegeln die Abhängigkeit in der Form

$$J_r' = a\,\frac{1}{2}\left[\frac{\sin^2(i''-d)}{\sin^2(i''+d)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i''-d)}{\operatorname{tg}^2(i''+d)}\right] = a\cdot\frac{1}{2}F(i'',d)$$

gilt, wobei i'' bei Vernachlässigung mehrfacher Reflexionen der Gleichung

$$i'' = \frac{i+r}{2}$$

genügen muß. Hierbei ist i der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und dem Lot auf der Oberfläche, r der Winkel zwischen ausfallendem Strahl und dem erwähnten Lot. Ferner ist

$$\sin d = \frac{\sin i''}{n}$$

und daher endlich

$$J_r = b\cdot\cos r + \frac{a}{2}F(i'',d).$$

[1]) H. Wright, Ann. d. Phys. (4) **1**, 17—41, 1900.

[2]) F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **10**, 111—128, 1922; G. P. Woronkoff und G. J. Pokrowski, ebenda **20**, 358—370, 1924.

[3]) G. J. Pokrowski, ebenda **30**, 66—72, 1924.

Aber auch diese Erweiterung kann nur eine Näherung darstellen, und Pokrowski hat auch für sehr große Ausfallswinkel in einigen Fällen erhebliche Abweichungen festgestellt, die er durch weitere Annahmen zu erklären sucht, und zwar soll je nach der Korngröße von einem bestimmten Einfallswinkel an Stelle der diffusen Reflexion regelmäßige eintreten, und der für negative Ausstrahlungswinkel (d. h. Ausstrahlung in den Quadranten, in denen das Licht einfällt) beobachtete Anstieg soll auf eine gewisse Schattenwirkung zurückzuführen sein.

Die erste Annahme dürfte unzulässig sein, da ja bereits für die Komponente J_r' regelmäßige Reflexion zugrunde gelegt wurde, somit also die Überlagerung einer weiteren regelmäßig reflektierten Komponente ausgeschlossen sein dürfte. Immerhin ist es schwierig, auf Grund der verhältnismäßig spärlichen experimentellen Daten ein allgemeines Gesetz aufzustellen und es ist daher das Verhalten einer Anzahl verschiedenartiger Flächen untersucht worden, um für die Möglichkeit einer Einordnung der reellen Flächen, bei denen stets diffuse und regelmäßige Reflexion gemischt ist, Anhaltspunkte zu gewinnen. Die Anordnung war grundsätzlich die gleiche wie bei Woronkoff und Pokrowski. Ein Bündel parallelen Lichtes fiel auf die zu untersuchende Fläche, und die Intensität der Rückstrahlung in einer bestimmten Richtung wurde mittels eines geeichten Absorptionskeiles gemessen. Als Vergleichslichtquelle diente eine zweite Lampe, die, um den Einfluß von Stromschwankungen möglichst auszugleichen, in den gleichen Stromkreis eingeschaltet war, in dem sich die Hauptlichtquelle befand. Da es sich zunächst nur um relative Messungen handelte, wurde auf spektrale Zerlegung verzichtet und sämtliche Messungen unter Benutzung eines Rotfilters ausgeführt, das nur die langwelligen Strahlen bis etwa 590 mμ hindurchließ. Beobachtet wurde die Ausstrahlung von 10 zu 10° bei ebenfalls in gleichen Stufen veränderten Einfallswinkeln. Infolge der Konstruktion des Apparates konnten aber nicht alle möglichen Kombinationen gemessen werden, da für kleine Einfallswinkel einfallendes und austretendes Lichtbündel sich überlagerten. Für sehr große Einfallswinkel war überdies der Meßbereich des Absorptionskeiles in einigen Fällen nicht ausreichend.

Im folgenden sind zunächst die Ergebnisse in der Weise wiedergegeben, daß die Reduktion gemäß dem Lambertschen Gesetz bereits vorgenommen ist. Sämtliche Zahlen, die, wie bemerkt, relative Intensitätswerte darstellen und etwa auf 5 bis 8 Proz. genau sind, sollten demnach gleich sein. Es sind untersucht worden:

1. Eine Gipsfläche, die mit feinem Sandpapier abgeschliffen worden ist (G).
2. Eine Milchglasscheibe von 2 mm Dicke, beiderseits mit Schmirgel (3 Minuten-Schmirgel), abgeschliffen (M I).
3. Ein Stück grobes Filtrierpapier (F).
4. Ein Stück Schreibpapier mit normaler Satinage (S).
5. Ein Stück Ripsgewebe, und zwar mit den Flächen parallel zur Einfallsebene ($R\parallel$) und senkrecht zur Einfallsebene ($R\perp$).

Bezeichnet man wieder mit i den Einfallswinkel, mit r den Ausstrahlungswinkel, so findet man die in umstehenden Tabellen verzeichneten Werte.

Von einer strengen Gültigkeit des Lambertschen Kosinusgesetzes kann also keine Rede sein. Zunächst ist für kleine Werte von r eine deutliche Abnahme der relativen Strahlungsintensität mit wachsendem Einfallswinkel zu bemerken, die nur bei $R\parallel$, dessen Struktur auch Besonderheiten erwarten läßt, in das Gegenteil umschlägt. Durchgehends aber ist die ausgeprägte Zunahme für große Ein- und Ausfallswinkel, während die Maxima für gleiche Einfalls- und Ausstrahlungswinkel wiederum nur für Körper mit einigermaßen gleichmäßiger Struktur ausgeprägt sind. Bei G und M I sind diese sehr deutlich, bei S mit Ausnahme der kleinsten Winkel ebenfalls, dagegen sind bei F, das ja auch gewisse Vorzugsrichtungen bezüglich der Verteilung der Strukturelemente aufweist, die Maxima gegenüber der Reflexionsrichtung etwas verschoben.

Hieraus geht ohne Zweifel hervor, das der erweiterte Ansatz von Pokrowski bei Körpern mit einer gewissen regelmäßigen Oberflächenreflexion keineswegs genügen kann, insofern als J'_r bei konstantem Ausstrahlungswinkel r gleichmäßig mit dem Einstrahlungswinkel i anwächst, die auf die regelmäßige Reflexion zurückführenden Maxima also gar nicht auftreten können.

Nach Pokrowski soll nun die Möglichkeit der Reflexion nach einer gegebenen Richtung für alle Richtungen gleich sein, d. h. es wird vorausgesetzt, daß die Anzahl der Flächen, deren Neigungen zur Normale zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegen, unabhängig von φ ist. Dies kann jedoch nicht allgemein der Fall sein, denn bei allen Körpern, bei denen die einzelnen Körperelemente in irgend ein Bindemittel eingebettet sind (Papier usw.), und auch bei solchen, deren Oberfläche in irgend einer Weise bearbeitet worden ist, wird die Anzahl der in einem bestimmten Neigungsintervall liegenden Flächen mit φ abnehmen. In erster Näherung wird man hierfür ein Wahrscheinlichkeitsgesetz annehmen können, woraus folgt, daß für

G

r	t = − 10	0	+ 10	+ 20	+ 30	+ 40	+ 50	+ 60	+ 70	+ 80
0	—	—	—	—	—	**5,60**	4,84	5,04	4,60	—
10	—	—	—	—	**5,83**	5,44	5,03	4,80	4,48	—
20	—	—	—	**6,39**	5,56	5,24	4,91	5,08	4,37	—
30	—	—	5,53	5,51	**6,71**	5,97	5,86	4,96	4,60	—
40	—	5,19	5,53	4,96	5,77	**6,52**	5,80	5,22	**5,73**	—
50	5,23	5,06	4,78	5,01	5,62	5,18	5,80	5,50	**6,20**	—
60	6,57	5,95	5,82	5,34	4,94	4,85	4,87	5,86	**7,14**	6,65
70	6,67	5,53	5,78	5,18	5,31	5,30	6,10	6,64	10,1	**17,80**
80	5,09	5,00	5,33	5,79	5,31	6,18	**7,33**	9,66	25,7	**43,6**

MI

r	t = − 40	− 30	− 20	− 10	0	+ 10	+ 20	+ 30	+ 40	+ 50	+ 60	+ 70	+ 80
0	—	—	—	—	—	—	—	—	3,18	3,82	3,70	2,72	—
10	—	—	—	—	—	—	—	**4,04**	3,73	3,70	3,34	2,98	—
20	—	—	—	—	—	—	**4,82**	4,32	4,12	3,91	3,70	3,40	—
30	—	—	—	—	—	4,02	4,02	**4,59**	3,99	4,11	3,98	3,45	—
40	—	—	—	—	4,13	4,20	4,20	4,32	**4,68**	4,57	4,76	4,63	—
50	—	—	—	3,20	3,13	3,62	3,62	3,94	4,54	4,90	5,16	**5,75**	5,73
60	—	—	3,65	4,03	3,87	3,98	4,06	3,91	5,00	5,63	6,54	**8,89**	7,02
70	—	3,67	3,69	4,12	4,36	4,65	4,60	4,94	5,28	5,74	8,26	12,2	**15,8**
80	2,92	3,38	4,23	4,15	4,21	4,86	4,60	5,86	6,40	8,02	12,42	19,2	**38,2**

F

r	t = − 40	− 30	− 20	− 10	0	+ 10	+ 20	+ 30	+ 40	+ 50	+ 60	+ 70	+ 80
0	—	—	—	—	—	—	—	—	4,45	4,45	3,82	3,95	—
10	—	—	—	—	—	—	—	**5,30**	5,07	4,80	**4,46**	3,95	—
20	—	—	—	—	—	—	**5,88**	5,06	5,07	5,30	5,16	4,45	—
30	—	—	—	—	—	4,60	5,81	6,18	**6,30**	6,18	5,92	5,47	5,25
40	—	—	—	—	4,59	6,01	5,50	**7,00**	6,15	6,68	6,64	6,60	6,40
50	—	—	—	4,13	5,33	5,01	6,44	6,30	7,52	7,50	**8,96**	8,60	7,88
60	—	—	5,30	5,31	6,60	7,20	7,18	7,68	8,50	8,98	10,66	11,5	**11,7**
70	—	6,30	7,02	7,60	8,37	8,80	9,48	13,0	11,9	13,8	13,00	16,8	**21,1**
80	7,50	8,33	8,58	9,04	9,45	9,45	14,5	17,1	21,0	26,8	28,00	31,2	**39,4**

S

r	i = 40 −	− 30	− 20	− 10	0	+ 10	+ 20	+ 30	+ 40	+ 50	+ 60	+ 70	+ 80
0	—	—	—	—	—	—	—	—	**3,74**	3,30	2,98	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	**5,07**	3,30	3,12	2,64	—	—
20	—	—	—	—	—	—	3,53	**4,59**	3,65	2,89	2,36	2,93	—
30	—	—	—	—	—	2,75	3,50	**4,15**	4,05	3,39	3,64	3,25	—
40	—	—	—	—	2,52	3,13	3,28	3,84	**5,20**	5,15	4,88	3,78	—
50	—	—	—	2,26	2,72	2,75	3,61	3,66	5,15	**8,06**	6,96	5,60	—
60	—	—	2,56	3,05	3,38	3,46	3,83	4,30	5,20	8,95	**13,68**	13,40	11,6
70	—	3,39	3,77	3,95	3,86	4,17	5,10	5,20	7,19	8,58	13,68	37,5	**45,8**
80	3,95	4,23	4,18	4,32	4,94	6,05	6,22	7,70	9,21	13,6	25,8	57,0	—

R ∥

r	i = − 40	− 30	− 20	− 10	0	+ 10	+ 20	− 30	− 40	− 50	− 60	− 70	− 80
0	—	—	—	—	—	—	—	—	3,09	3,25	**3,78**	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	2,93	2,96	3,08	3,10	**4,22**	—
20	—	—	—	—	—	—	4,18	4,25	3,50	3,76	**4,88**	4,68	—
30	—	—	—	—	—	3,41	4,43	4,35	4,41	4,46	**5,12**	4,72	4,95
40	—	—	—	—	2,29	2,53	2,85	3,50	5,60	5,55	6,04	6,27	**6,72**
50	—	—	—	2,45	2,11	2,33	2,80	3,85	5,01	5,75	6,48	6,40	**7,38**
60	—	—	2,73	3,11	2,81	3,07	3,36	3,80	5,13	6,40	7,86	10,90	**17,8**
70	—	3,17	3,49	3,85	3,65	4,26	4,46	5,06	5,72	7,15	9,40	18,6	**37,4**
80	4,36	4,11	3,96	3,95	4,35	4,63	5,20	5,75	6,65	9,39	15,24	27,0	**85,6**

R ⊥

r	i = − 40	− 30	− 20	− 10	0	+ 10	+ 20	− 30	− 40	− 50	− 60	− 70	− 80
0	—	—	—	—	—	—	—	—	1,93	1,71	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	**2,82**	2,63	2,51	1,72	—	—
20	—	—	—	—	—	—	2,85	2,71	**2,90**	2,77	2,78	—	—
30	—	—	—	—	—	2,83	2,97	2,91	2,89	3,45	**3,60**	3,28	—
40	—	—	—	—	3,30	2,93	3,11	3,14	3,44	3,48	4,30	**4,95**	—
50	—	—	—	2,50	3,27	3,33	3,90	3,49	4,20	4,97	5,14	**6,28**	5,63
60	—	—	2,46	2,88	3,51	4,76	**6,05**	5,61	5,35	6,12	8,04	9,18	**10,0**
70	—	2,75	3,09	3,66	4,45	5,84	8,65	**9,98**	9,75	7,97	10,82	13,4	**17,4**
80	—	—	3,60	3,98	4,68	6,21	8,59	15,6	22,1	30,2	31,0	30,2	**42,9**

die reflektierte Energie noch eine weitere Zerlegung anzunehmen ist, in der Weise, daß die eine Komponente auf die Reflexion an den Oberflächen des Einbettungsmediums zurückzuführen ist, die andere auf die Reflexion an den eingebetteten Teilchen, für die die Pokrowskische Annahme gleichmäßiger Verteilung noch zutreffen dürfte. Für Körper mit einheitlicher Struktur der Oberflächen wäre vorauszusetzen, daß durch den Schliff nur die Flächen mit geringer Neigung beeinflußt werden, diejenigen größerer Neigung hingegen bedeutend weniger. Man hätte demgemäß allgemeiner noch die Verteilungsfunktion in der Form

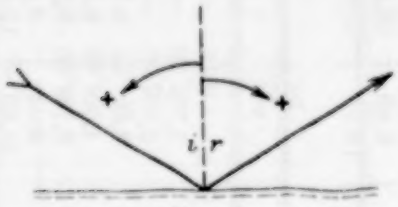


Fig. 1.

$$J_r = b\cos r + \frac{a}{2} F(i', \mathrm{d}) \{c + \cos r\, e^{-K(i-r)^2}\}$$

anzusetzen, wo in der Exponentialfunktion i und r nach verschiedenen Seiten des Lotes positiv zu rechnen sind (vgl. Fig. 1).

Zwecks Prüfung dieser Annahmen seien zunächst die Werte der Funktion $F(i', d)$ für $n = 1{,}5$ bei verschiedenen Werten i' angegeben.

Werte von $F(i', d)$.

i'	$\frac{F}{2}$	i'	$\frac{F}{2}$	i'	$\frac{F}{2}$
0	0,0400	35	0,0431	65	0,1205
5	0,0400	40	0,0457	70	0,1711
10	0,0400	45	0,0502	75	0,2531
15	0,0401	50	0,0577	80	0,3877
20	0,0403	55	0,0660	85	0,6134
25	0,0407	60	0,0892	90	1,0000
30	0,0415				

Für $e^{-K(i-r)^2}$ folgt in Abhängigkeit von K

$i-r$	$K = 0{,}0001$	$K = 0{,}001$	$K = 0{,}01$	$K = 0{,}1$
0	1,000	1,000	1,000	1,000
10	0,990	0,905	0,368	—
20	0,961	0,670	0,018	—
30	0,914	0,409	—	—
40	0,852	0,202	—	—
50	0,779	0,082	—	—
60	0,696	0,027	—	—
70	0,613	0,007	—	—
80	0,527	0,001	—	—
90	0,445	—	—	—
100	0,368	—	—	—
110	0,298	—	—	—
120	0,237	—	—	—

Ein wesentlicher Einfluß ist daher nur für kleine Werte von K zu erwarten, da für $K \sim 1$ nur die Strahlung in der Reflexionsrichtung ver-

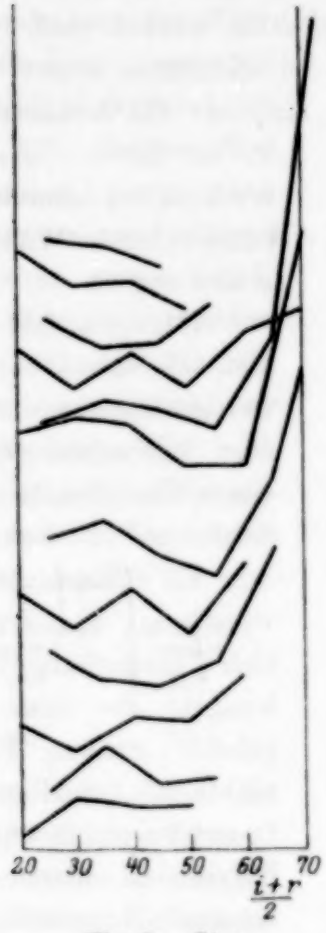


Fig. 2. Gips.

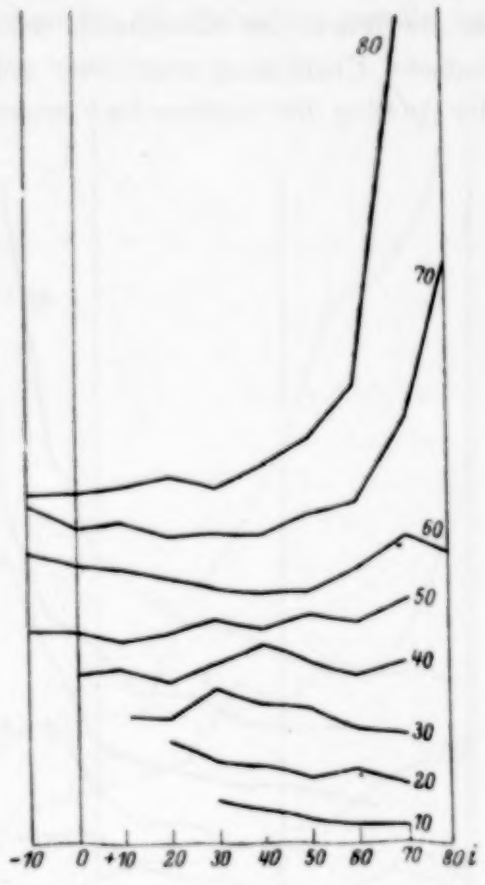


Fig. 3. Gips.

ändert wird. Danach wird für $\frac{J_r}{\cos r}$, also die Konstante des Lambertschen Gesetzes, bei $a = 10$, $b = 5$, $c = 0$ und $K = 0{,}001$

$i =$	−30	−20	−10	0	+10	+20	+30	+40	+50	+60	+70	+80
$r = 0$	—	—	—	—	—	—	—	**5,08**	5,02	5,00	5,00	5,00
10	—	—	—	—	—	—	**5,26**	5,15	**5,08**	5,04	5,00	5,00
20	—	—	—	—	—	**5,43**	5,39	5,26	5,18	5,10	5,02	5,00
30	—	—	—	—	5,32	5,43	**5,48**	5,43	5,33	5,24	5,13	5,05
40	—	—	—	5,11	5,22	5,37	5,50	**5,58**	5,52	5,50	5,35	5,23
50	—	—	5,02	5,05	5,12	5,25	5,45	5,71	5,88	5,94	**5,95**	5,74
60	—	5,00	5,00	5,02	5,06	5,18	5,41	5,78	6,19	6,78	7,16	**7,25**
70	5,00	5,00	5,00	5,00	5,03	5,12	5,33	5,90	6,73	8,20	10,0	**11,5**
80	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,10	5,31	6,03	7,84	11,58	18,2	**27,3**

Bereits bei den einfachen Annahmen ergibt sich eine Verteilung, wie sie grundsätzlich beim Gips und beim Mattglas beobachtet worden ist. Eine genaue zahlenmäßige Übereinstimmung kann nicht erwartet werden, da die Werte der Konstanten willkürlich gewählt worden sind. Eine einfache Überlegung zeigt aber sofort, daß bei endlichem Werte von c der Anstieg für wachsendes r erreicht wird, und daß die Abnahme für kleine Werte von r mit wachsendem i durch eine entsprechende Wahl von a sich ergibt.

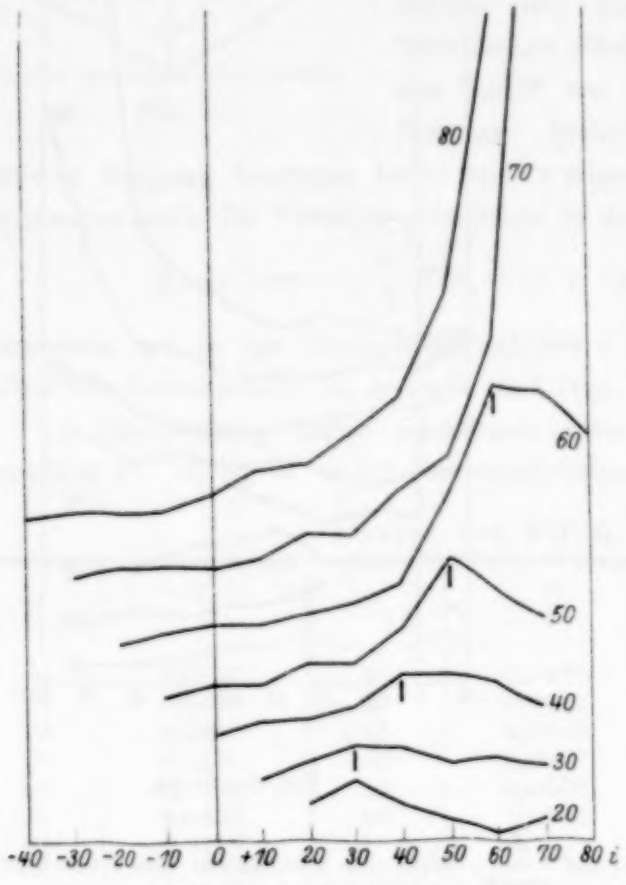


Fig. 4. Schreibpapier.

Dagegen darf man nicht übersehen, daß eine weitere Eigentümlichkeit der Beobachtungswerte durch das Gesetz nicht erfaßt wird. Schreitet man in Diagonalreihen vorwärts, so ergeben sich Intensitätsschwankungen, die trotz der relativ großen Fehler nicht als zufällig betrachtet werden können, da sie sich mit einer gewissen Regelmäßigkeit wiederholen, die besonders deutlich bemerkbar wird, wenn man die Intensitätswerte in Abhängigkeit von $(i + r)$ aufträgt (Fig. 2); die Kurven sind absichtlich um konstante Strecken in Richtung der Ordinate gegeneinander verschoben, um ein Überdecken der einzelnen Kurvenzüge zu vermeiden. Daß die hier angedeuteten Nebenmaxima reell sind, dürfte auch aus den Kurven Fig. 3 und Fig. 4 zu entnehmen sein, bei denen diese Nebenmaxima in Fig. 3 für Ausstrahlungswinkel 80 und 70° erkennbar sind, ebenso bei 50 und 40° links von den Hauptmaxima, dagegen für 30 und 20° rechts davon. Entsprechend können sie in Fig. 4 für Ausstrahlungswinkel 80 und 70°, schwächer für 60, für 50 und 40° links vom deutlich sichtbaren Hauptmaximum, für 30° rechts vom Hauptmaximum bemerkt werden.

Weniger regelmäßig ist der Verlauf für Filtrierpapier (Fig. 5), bei dem auch infolge der Unebenheit der Oberfläche Reflexionsvorgänge anderer Art eintreten können. Äußerst charakteristisch sind die Reflexionskurven für Rips (Fig. 6), bei dem für die Fadenlage parallel zur Einfallsebene nur für Ausstrahlungswinkel 50 und 40° einigermaßen erkennbare, mit den Richtungen regelmäßiger Reflexion zusammenfallende Maxima vorhanden sind, während für die Fadenlage senkrecht zur Einfallsebene die sehr gut ausgeprägten Maxima eine andere Lage aufweisen, nämlich für

Ausstrahlungswinkel	bei Einfallswinkel
80°	60°
70	30
60	20

woraus folgt, daß die Hauptreflexionsflächen unter etwa 10 bis 20° zur mittleren Reflexionsebene geneigt sind.

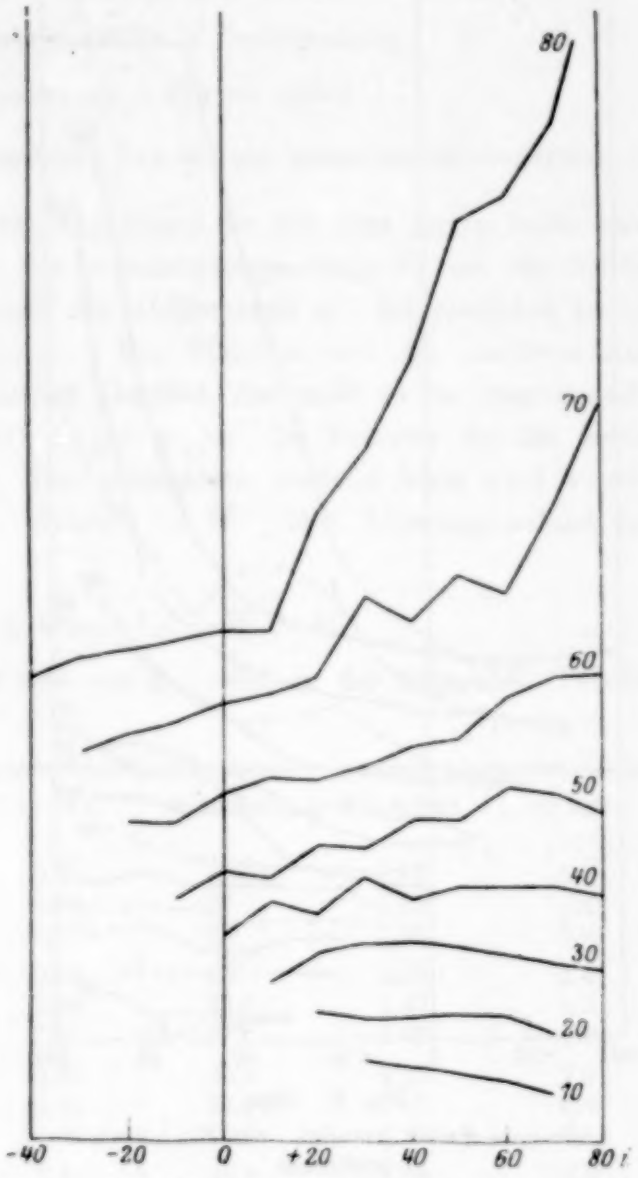


Fig. 5. Filtrierpapier.

Obwohl bisher nur wenige Substanzen näher untersucht sind, ist für diese aber, wie durch Kontrollversuche sichergestellt wird, bereits deutlich zu unterscheiden zwischen Substanzen mit gleichmäßiger Struktur der Oberfläche (Gips, Milchglas, Schreibpapier) und solchen mit einer Oberfläche, deren feineren Strukturelementen gröbere Schwankungen überlagert sind (Filtrierpapier, Rips). Für erstere ist, abgesehen von den durch die regelmäßige Reflexion bedingten Maxima der Ausstrahlung bis zu Einfalls- und Ausstrahlungswinkeln, von

60° eine wenigstens rohe Annäherung an das Lambertsche Gesetz festzustellen, wie die Kurven erkennen lassen. Für die zweite Gruppe von Körpern zeigen sich die Abweichungen von dem Idealgesetz bereits bei 30 bis 40°, und zudem ist der Verlauf, wenigstens für bestimmte Lagen der Einfallsebene bei großem Ausstrahlungswinkel, ein wesentlich anderer als bei der ersten Gruppe, indem sich Vorzugsrichtungen für die reflektierenden Elemente bemerkbar machen, die von der mittleren Begrenzungsebene abweichen.

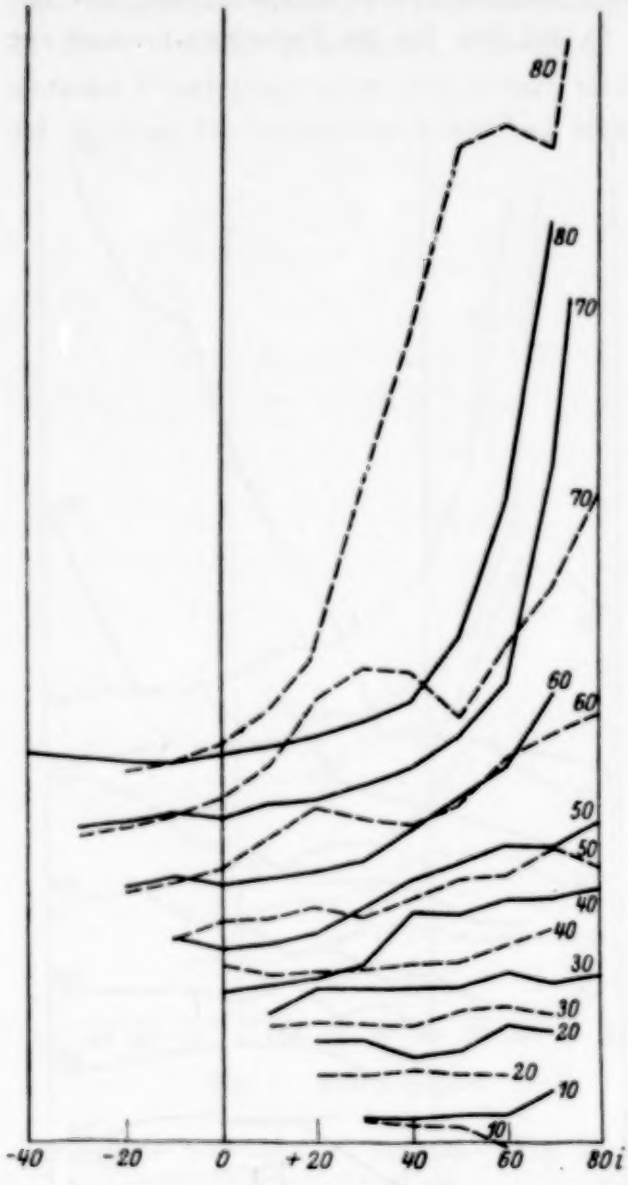


Fig. 6. Rips.
——— Faden parallel zur Einfallsebene
– – – „ senkrecht „ „

Unabweislich scheint daher die Folgerung, daß für die Rückstrahlung an reellen Oberflächen die Annahme einer einfachen Überlagerung von ideal diffuser Strahlung (nach dem Lambertschen Gesetz) und regelmäßiger Rückstrahlung an Oberflächenelementen, deren Neigungen gleichmäßig oder nach einem einfachen Wahrscheinlichkeitsgesetz verteilt sind, nicht genügt. Ob der Einfluß der Beugung an den einzelnen Oberflächenelementen von Bedeutung ist, mag zunächst dahingestellt bleiben.

Die Ablösearbeit der positiven Ionen.

Von **A. Güntherschulze** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 3. Februar 1925.)

Die Ablösearbeit der positiven Ionen wird für eine Anzahl Metalle angegeben.

Die Ablösearbeit φ_{el} der Elektronen ist für eine ganze Reihe von Metallen bekannt. Ebenso die Ionisierungsspannung V_i und die Sublimationswärme W. Man erhält die Ablösearbeit φ_+ der positiven Ionen durch folgenden Kreisprozeß [1]): Ein Elektron und ein positives Ion werden vom Metall nacheinander abgelöst, das heißt in das angrenzende Vakuum überführt. Arbeit: $(\varphi_{el} + \varphi_+)e$. Im Vakuum werden beide vereinigt. Arbeit: $-V_i . e$. Das entstandene neutrale Atom wird wieder auf das Metall gebracht. Arbeit: $-W$. Der Ausgangszustand ist wieder hergestellt. Also:

$$e(\varphi_{el} + \varphi_+ - V_i) - W = 0.$$

Die so berechneten Werte von φ_+ sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Metall	φ_{el} Volt	V_i Volt	W kcal/mol	W/e in Volt	φ_+ Volt
Li	2,35	5,36	50 (?)	2,17	5,2
Na	1,82	5,12	26	1,13	4,4
K	1,55	4,32	23	1,00	3,8
Cs	1,38	3,87	20	0,87	3,4
Ca	2,24	6,09	33,8	1,47	5,3
Mg	2,70	7,61	47	2,05	7,0
Zn	3,4	9,35	29,2	1,27	7,2
Cd	3,7	8,96	26,8	1,17	6,4
Hg	3,9	10,39	14,3	0,62	7,1
Pb	3,9	7,38	45,5	1,98	5,5
Cu	4,0	7,8	70,0	3,04	6,8
Ag	4,1	6,0	60,0	2,61	4,5

Wegen der noch bestehenden Unsicherheit der Berechnung sind die φ_+-Werte nur auf zwei Stellen angegeben.

---

[1]) Siehe W. Schottky und I. v. Issendorf, ZS. f. Phys. **26**, 85, 1924.

Die Tabelle zeigt, daß die Ablösearbeit der positiven Ionen von festen oder flüssigen Metallen zwei- bis dreimal so groß ist wie die Ablösearbeit der Elektronen und sich der Ionisierungsarbeit der Atome im Gaszustande nähert.

Die Kenntnis dieser Ablösearbeiten ist unter anderem bei der Aufstellung der Energiebilanz an der Kathode eines Metallichthogens erforderlich. Die Metallionen, die auf den Kathodenfleck auftreffen, führen ihm nicht nur die im durchlaufenen Kathodenfall V_k erlangte Energie $V_k \cdot i_k$, sondern auch die Energie $\varphi_+ \cdot i_k$ zu und diese ist vielfach größer als die erstere.

Zu diesem Zweck habe ich die Werte der Tabelle zusammengestellt.

Über die Vorgänge im Quecksilbervakuumlichtbogen.

Von **A. Güntherschulze** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 3. Februar 1925.)

Unter Berücksichtigung der Ablösearbeit der Kationen sowie der Fehler der Sondenmessungen wird eine neue Energiebilanz für die Kathode des Quecksilberlichtbogens aufgestellt. Es ergibt sich daraus, daß der Kathodenfall der Ionisierungsspannung nahe liegt, und daß rund die Hälfte des Stromes an der Kathode durch Elektronen transportiert wird. — Auch an der Anode folgt aus der richtigen Deutung der seinerzeit gemessenen Anodentemperaturen unter Berücksichtigung der Ablösearbeit der Elektronen, daß die Sondenmessungen um etwa 4 Volt zu große Werte ergeben hatten.

1922 habe ich einige Untersuchungen über die Vorgänge im Quecksilbervakuumlichtbogen veröffentlicht[1]). Einige damals erhaltene Ergebnisse bedürfen infolge neuerer Forschungen der Verbesserung. Durch die Untersuchungen von Langmuir[2]) ist sichergestellt, daß Sonden in einer Gasentladung nur dann das Potential des Ortes messen, an dem sie sich befinden, wenn die Elektronengeschwindigkeit an diesem Orte zu vernachlässigen ist. Anderenfalls laden die Elektronen die Sonde nahezu auf das Potential gegen die Umgebung auf, das ihrer in Volt umgerechneten Geschwindigkeit entspricht. Kommen Elektronen verschiedener Geschwindigkeit vor, so ist nicht die mittlere, sondern die Geschwindigkeit einer Minderzahl schnellerer Elektronen für die Aufladung maßgebend.

Der zweite in meinen früheren Veröffentlichungen nicht berücksichtigte Punkt ist die Ablösearbeit der Elektronen und Kationen.

Daraus ergibt sich folgendes:

I. Die Vorgänge an der Kathode. Für die Kathode hatte ich eine Energiebilanz aufgestellt und daraus abgeleitet, daß unmittelbar vor der Kathode die Strömung ganz überwiegend durch Kationen transportiert wird. Als Kathodenfall wurde der von Stark mit Hilfe einer Sonde zu 5,27 Volt gemessene Wert benutzt. Im folgenden sei der Kathodenfall mit y bezeichnet. Ferner werde an der Kathode der Bruchteil x

[1]) Die Vorgänge an der Kathode des Quecksilbervakuumlichtbogens, ZS. f. Phys. **11**, 74, 1922. Die Anode des Quecksilberlichtbogens, ebenda **13**, 378, 1923.

[2]) I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. **26**, 731, 1923.

jedes Ampere von Elektronen und der Bruchteil $1 - x$ von Kationen transportiert. Dann ergibt sich:

1. Energieausgabe an der Kathode pro Ampere Gesamtstrom:
   a) Wärmeleitung in das Kathoden-Hg . . . . . 2,68 Watt
   b) Strahlung bei 2000° C (angenommene Temperatur) . . . 0,04 „
   c) Verdampfungswärme der verdampfenden Hg-Menge . . . 2,20 „
   d) Ablösearbeit der die Kathode verlassenden Elektronen . $3{,}9 \cdot x$ „

   Sa. $3{,}9\,x + 4{,}92$ Watt

2. Energieeinnahme pro Ampere Gesamtstrom:
   a) von den Kationen im Kathodenfall gewonnene Energie . . . . . $(1 - x) \cdot y$ Watt
   b) durch Neutralisierung der Kationen gewonnene Energie (negative Ablösearbeit der Kationen) . $(1 - x) \cdot 7{,}1$ „[1])

   Sa. $(1 - x) \cdot (y + 7{,}1)$ Watt

Daraus folgt die Gleichung

$$(1 - x) \cdot (y + 7{,}1) = 3{,}9\,x + 4{,}92. \qquad (1)$$

Die Elektronen, die von der Kathode ausgehen, erlangen im Fallraum eine y Volt entsprechende Geschwindigkeit. Es stehen also an Ionisierungsenergie pro Ampere in der Ionisierungsschicht vor der Kathode $x \cdot y$ Watt zur Verfügung. Mit Hilfe dieser Energie ist die für einen Strom $1 - x$ pro Ampere erforderliche Anzahl Kationen mit Hilfe von Mehrfachstößen oder auch auf dem Umweg über die Resonanzstrahlung zu erzeugen. Dazu sind mindestens $10{,}4 \cdot (1 - x)$ Watt erforderlich. Es gilt also

$$x \cdot y = (1 - x) \cdot 10{,}4. \qquad (2)$$

Die beiden Gleichungen werden erfüllt durch die Werte

$$y = 8{,}6 \text{ Volt}, \qquad x = 0{,}55,$$

d. h. der von Stark mit Hilfe einer Sonde gemessene Kathodenfall wäre hiernach um 3,3 Volt zu klein, und unmittelbar an der Kathode würde rund die Hälfte des Stromes durch Elektronen, die andere Hälfte durch Kationen transportiert. Zu dem gleichen Ergebnis kommt auch Langmuir[2]) ohne nähere Angaben. Es sind jedoch bei der Ableitung der beiden Gleichungen folgende vereinfachende Annahmen gemacht worden.

1. Die Elektronen verlassen die Kathode mit der Anfangsgeschwindigkeit Null.

2. Die Zusammenstöße der Kationen und Elektronen mit den Gasatomen sind beim Durchlaufen des Kathodenfalles so selten, daß der dadurch bedingte Energieverlust vernachlässigt werden kann.

[1]) Siehe die vorhergehende Arbeit.
[2]) l. c.

3. Die von den Elektronen im Fallraum erlangte Energie wird ohne Verlust vollständig zur Bildung von Kationen verwendet.

Zu 1: Nimmt man eine merkliche Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen beispielsweise von 1 Volt an, so tritt in Gleichung (1) an die Stelle von $3{,}9\,x$ der Wert $4{,}9\,x$ und in Gleichung (2) an Stelle von 10,4 der Wert 9,4, und es ergeben sich die Werte

$$y = 8{,}6 \text{ Volt}, \qquad x = 0{,}52.$$

Die Annahme 2. dürfte annähernd zutreffen, dagegen dürften die in Annahme 3. erwähnten Verluste nicht zu vernachlässigen sein. Sie bestehen in der nach außen abgegebenen Resonanz- und Wärmestrahlung sowie darin, daß einige Elektronen die Ionisierungszone durchstoßen, ohne ihre gesamte Energie abzugeben. Infolge der außerordentlich geringen Größe des Fleckes müßte die Dichte der austretenden Strahlung ganz außerordentlich groß sein, wenn sie einen merklichen Bruchteil der Energie $x \cdot y$ ausmachen sollte, beträgt doch die gesamte Temperaturstrahlung des Kathodenfleckes, der nahezu ebenso groß ist wie die Ionisierungszone, bei 2000° C nur 0,04 Watt. Würde man für die Verluste unter 3. den sicherlich zu hohen Wert von 30 Proz. annehmen, so würde bei Vernachlässigung der Verluste von 1. und 2. y gleich der Ionisierungsspannung 10,4 Volt und $x = 0{,}588$ werden.

Infolge der Unkenntnis dieser Verluste sind y und x nicht ganz sicher zu ermitteln. Es läßt sich nur sagen, daß der Kathodenfall der Ionisierungsspannung nahe liegt und daß rund die Hälfte des Stromes an der Kathode durch Elektronen transportiert wird.

II. Der Anodenfall. In unmittelbarer Nähe der Anode müssen so viele positive Ionen gebildet werden, wie nach der Kathode hin wegwandern. Da sich nun die Fortschreitungsgeschwindigkeiten der Elektronen und Kationen wie 340 : 1 verhalten [1]), so muß also im Mittel von 340 auf die Anode zuströmenden Elektronen mindestens eins die nötige Geschwindigkeit besitzen, um ionisieren zu können. Die Geschwindigkeiten der auf die Anode zuströmenden Elektronen sind nach dem Maxwellschen Geschwindigkeitsgesetz verteilt. Da die mittlere Elektronengeschwindigkeit im Hg-Lichtbogen nur 1 bis 2 Volt beträgt, haben nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz nur verschwindend wenig Elektronen eine Geschwindigkeit von 10,4 Volt. Es entsteht also zunächst an der Anode eine Verarmung an Kationen und infolgedessen eine negative Raumladung, die die Elektronen so lange beschleunigt, bis die

[1]) Langmuir, Journ. Franklin Inst. **196**, 751, 1923.

schnellsten von ihnen gerade hinreichend Kationen zu bilden vermögen. Die durch diese Raumladung bedingte Spannung ist der Anodenfall.

Ob eine hinreichende Menge Kationen erzeugt wird, hängt nicht nur von der Geschwindigkeit der Elektronen, sondern auch von der Anzahl der Zusammenstöße ab. Ist die Anodenoberfläche groß genug, so daß die Zahl der Zusammenstöße vor ihr genügt, so spricht man von einem normalen Anodenfall. Für ihn ist bei gegebenem Strom eine um so größere Anodenoberfläche nötig, je geringer der Gasdruck ist, denn um so seltener werden die Zusammenstöße in einem gegebenen vor der Anode liegenden Volumen. Ist normaler Anodenfall vorhanden und die Stromstärke so gering, daß keine Herabsetzung der Ionisierungsspannung durch Mehrfachstöße in Frage kommt, braucht der Anodenfall doch nicht 10,4 Volt zu sein. Vielmehr ist von diesem Wert die Geschwindigkeit abzuziehen, mit der die 0,3 Proz. schnellsten Elektronen nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz vor der Anode eintreffen. Die mittlere Elektronengeschwindigkeit sinkt nach Langmuir mit steigendem Drucke und ist bei mittleren Drucken 1 bis 2 Volt. Nehmen wir also 1,5 Volt an, so haben die 0,3 Proz. schnellsten Elektronen eine Geschwindigkeit von 6,9 Volt und mehr, also muß der Anodenfall in diesem Falle 10,4 — 6,9 = 3,5 Volt betragen. Ist dagegen die Stromdichte so groß, daß die Ionisierungsspannung durch Mehrfachstöße schon mit Hilfe geringerer Spannungen erreicht wird, so sinkt der Anodenfall entsprechend. Sind infolge der Mehrfachstöße nur noch 6,9 Volt erforderlich, so wird er Null und darüber hinaus sogar negativ, wie Langmuir fand.

Reicht die Anodengröße bei geringen Dampfdrucken für den normalen Anodenfall nicht aus, so ist ein höherer Anodenfall erforderlich, um trotz der Verringerung der Stoßzahl durch Verbesserung der mit der Elektronengeschwindigkeit steigenden Stoßausbeute die erforderliche Zahl Kationen zu erzeugen. Die Verhältnisse liegen an der Anode also beträchtlich komplizierter als es zuerst den Anschein hatte.

Bei meinen früheren Versuchen hatte ich eine Graphitanode so stark belastet, daß sie rotglühend war und aus der gemessenen Temperatur ihre Strahlung und aus der Strahlung die zugeführte Energie berechnet. Diese erwies sich als nahezu gleich dem Produkt aus Anodenfall und Stromstärke, wobei der Anodenfall mit einer Sonde gemessen war. Ich nahm diese Übereinstimmung damals als Beweis für die Richtigkeit der Sondenmessung an der Anode. In Wirklichkeit ist sie ein Beweis dafür, daß die Sondenmessung falsch ist. Die Berechnung ist nämlich so zu führen: Die von der Anode durch Strahlung abgegebene Energie war z. B. pro

Ampere Stromstärke 7,34 Watt. Die der Anode pro Ampere zugeführte Energie war bei einem Anodenfall von V Volt:

1. Anodenfallenergie . . . . . V Watt
2. Neutralisierungsenergie der Elektronen . . 3,9 „

Es folgt:

$$V + 3{,}9 = 7{,}34.$$

Also

$$V = 3{,}44 \text{ Volt},$$

während 7,34 Volt, also 3,9 Volt zuviel gemessen wurden. Der Irrtum lag in der Nichtberücksichtigung der Neutralisierungsarbeit der Elektronen[1]). Um ähnliche Beträge dürften alle mit Sonden gemessenen Anodenfälle zu groß sein, so daß die Angabe von Langmuir, der Anodenfall im Hg-Lichtbogen sei im Mittel nur 2 Volt, könne aber bis Null sinken (unter Umständen auch negativ werden), durchaus zu Recht besteht.

[1]) Den gleichen Fehler machte L. Peters. Siehe L. Peters, Über die Wärmewirkung an der Anode von Entladungsröhren, ZS f. Phys. **4**, 132, 1921.

Über die Absorption des Lichtes in optisch inhomogenen Medien. II.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 1. Januar 1925.)

In der folgenden Arbeit wird ein Zusammenhang zwischen der Intensität des durch einen optisch inhomogenen Körper gegangenen Lichtes, der Dicke der absorbierenden Schicht und der Konzentration der absorbierenden Elemente festgestellt.

In dem ersten Teile dieser Arbeit[1]) habe ich solche Fälle der Lichtabsorption in optisch inhomogenen Körpern behandelt, in denen das Gesetz von Beer ohne oder mit sehr einfachen Korrektionen anwendbar ist. Dabei habe ich gezeigt, daß dieses Gesetz für dünne optisch inhomogene Schichten beim senkrechten Einfall von Licht nicht mehr gültig ist. Diesen Fall möchte ich hier näher betrachten.

Nehmen wir an, daß das Licht senkrecht auf eine optisch inhomogene Schicht fällt; die Intensität dieses Lichtes nehmen wir gleich 1 an. Die zu betrachtende Schicht kann man in elementare Schichten zerlegen. In jeder Elementarschicht werden immer Lücken vorhanden sein, durch welche das Licht unverändert durchdringen kann. Wenn wir den Bruchteil des einfallenden Lichtes, welches auf streuende und absorbierende Elemente der Schicht fällt, durch σ bezeichnen, so wird die Intensität des durch die Lücken gegangenen Lichtes gleich

$$1 - \sigma$$

sein. Man kann annehmen, daß

$$\sigma = S.dL,$$

wo S eine Konstante und dL die Dicke der Elementarschicht bedeuten. Dann erhalten wir:

$$-dJ'_d = SdL;$$

demnach muß die Intensität des Lichtes J'_d, welches die Lücken einer optisch inhomogenen Schicht passierte, der Formel folgen:

$$J'_d = e^{-SL}, \tag{1}$$

wobei L die Dicke dieser Schicht bedeutet.

Demnach muß das Licht, welches die Intensität:

$$1 - e^{-SL}$$

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 14, 1925.

hat, auf streuende und absorbierende Elemente der Schicht fallen. Man kann annehmen, daß dieses Licht nach dem Gesetz von Beer in der Schicht absorbiert wird, dann müßte die Intensität des durch die Elemente der Schicht gegangenen Lichtes gleich

$$(1 - e^{-sL}) e^{-mL}$$

sein, wobei m eine Konstante bedeutet. Aber außer der Lichtabsorption ist auch Lichtzerstreuung in einer optisch inhomogenen Schicht zu erwarten. Wenn wir hier durch M das Verhältnis zwischen der Intensität des einfallenden und der Intensität des in entsprechender Richtung gehenden diffusen Lichtes ausdrücken, so erhalten wir für die Intensität des durch die Elemente der Schicht gegangenen Lichtes J_d'' die folgende Formel:

$$J_d'' = M(1 - e^{-sL}) e^{-mL}.$$

Wie die Beobachtungen zeigen, ist die Größe von M nicht konstant, sondern verkleinert sich bei der Vergrößerung von L. Nehmen wir an (was später durch Beobachtungen bestätigt wird), daß:

$$M = K e^{-\mu L}, \tag{2}$$

wo K und μ Konstanten bedeuten, so erhalten wir:

$$J_d'' = K e^{-\mu L}(1 - e^{-sL}) e^{-mL} = K(1 - e^{-sL}) e^{-(\mu + m)L};$$

bezeichnen wir:

$$\mu + m = \beta,$$

dann bekommen wir schließlich:

$$J_d'' = K(1 - e^{-sL}) e^{-\beta L}. \tag{3}$$

Die gesamte Intensität des Lichtes, welches die betrachtete Schicht J_d passierte, wird eine Summe von J_d' und J_d'' sein:

$$J_d = J_d' + J_d''. \tag{4}$$

Aus den Formeln (1), (3) und (4) erhalten wir dann:

$$J_d = e^{-sL} + K(1 - e^{-sL}) e^{-\beta L}. \tag{5}$$

Für kleine Werte von L wird

$$e^{-sL}$$

groß sein, also wird

$$1 - e^{-sL}$$

nahe Null sein [1]). Dementsprechend erhalten wir in diesem Falle annähernd:

$$J_d = e^{-sL}. \tag{6}$$

---

[1]) Besonders wenn K klein ist.

Für genügend große Werte von L kann man in derselben Weise zeigen, daß annähernd

$$J_d = K e^{-\beta L}. \tag{7}$$

Wenn wir die Formeln (6) und (7) logarithmieren, so erhalten wir

$$\lg J_d = -S L \lg e \tag{8}$$

und

$$\lg J_d = \lg K - \beta L \lg e. \tag{9}$$

Dementsprechend wird die Kurve, welche in einem Linienkoordinatensystem die Beziehung zwischen $\lg J_d$ und L ausdrückt, bei genügend kleinen und genügend großen Werten von L in gerade Linien übergehen; für mittlere Werte von L wird aber die Kurve der folgenden Formel entsprechen:

$$\lg J_d = \lg [e^{-SL} + K(1 - e^{-SL}) e^{-\beta L}], \tag{10}$$

die durch das Logarithmieren von (5) erhalten ist.

Für die Lichtabsorption in einem optisch inhomogenen Körper ist eigentlich nicht die Länge des Weges, welches das Licht in einem solchen Körper durchläuft, sondern nur die Zahl der Elemente, welche dieses Licht auf seinem Wege trifft, von Bedeutung.

Bezeichnen wir durch C die Konzentration, also die Zahl der absorbierenden und streuenden Elemente pro Volumeneinheit, so kann man ganz in ähnlicher Weise, wie die Formel (10), den folgenden Ausdruck ableiten

$$\lg J_d = \lg [e^{-S_1 C} + K_1 (1 - e^{-S_1 C}) e^{-\beta_1 C}], \tag{11}$$

wobei S_1, K_1, β_1 entsprechende Konstanten bedeuten.

Dabei muß L konstant sein. Wenn L sich ändert, so können die Konstanten sich auch ändern, und zwar muß K_1 proportional M sein. Deshalb erhält man nach Formel (2):

$$K_1 = N_1 e^{-\mu L}, \tag{12}$$

wo N_1 eine Konstante bedeutet.

Analog dieser letzten Formel könnten wir auch ableiten, daß

$$K = N e^{-\mu_1 C}, \tag{13}$$

wo N und μ_1 entsprechende Konstanten sind.

Nach dem Logarithmieren von (12) und (13) erhält man

$$\lg K_1 = \lg N_1 - \mu L \lg e \tag{14}$$

und

$$\lg K = \lg N - \mu_1 C \lg e, \tag{15}$$

also eine lineare Abhängigkeit zwischen $\lg K_1$ und L wie auch zwischen $\lg K$ und C.

Tabelle 1. Milch mit Wasser verdünnt. (Fig. 1.) $\alpha_0 = 69^0$.

	L	0,28	1,70	3,14	4,6	5,8	8,0	9,4	11,0	15,4	29,5	
$C = 0{,}050$	α	52,0⁰	13,2⁰	6,8⁰	4,7⁰	—	—	—	—	—	—	$K = 0{,}01$
	lg J_d beob.	— 0,61	— 2,10	— 2,68	— 3,00	—	—	—	—	—	—	$S = 4{,}0$
	lg J_d ber.	— 0,52	— 2,15	— 2,70	— 3,00	—	—	—	—	—	—	$\beta = 0{,}47$
	Differenz	+ 0,09	— 0,05	— 0,02	0,00	—	—	—	—	—	—	
$C = 0{,}025$	α	60,0⁰	30,6⁰	14,9⁰	9,4⁰	7,3⁰	4,0⁰	—	—	—	—	$K = 0{,}045$
	lg J_d beob.	— 0,35	— 1,29	— 1,99	— 2,39	— 2,61	— 3,13	—	—	—	—	$S = 1{,}72$
	lg J_d ber.	— 0,33	— 1,32	— 2,05	— 2,39	— 2,65	— 3,09	—	—	—	—	$\beta = 0{,}46$
	Differenz	+ 0,02	— 0,03	— 0,06	0,00	— 0,04	+ 0,04	—	—	—	—	
$C = 0{,}017$	α	62,5⁰	38,6⁰	21,4⁰	12,6⁰	10,0⁰	6,1⁰	4,6⁰	—	—	—	$K = 0{,}068$
	lg J_d beob.	— 0,26	— 1,02	— 1,65	— 2,13	— 2,34	— 2,77	— 3,02	—	—	—	$S = 1{,}28$
	lg J_d ber.	— 0,24	— 0,97	— 1,70	— 2,15	— 2,37	— 2,77	— 3,00	—	—	—	$\beta = 0{,}415$
	Differenz	+ 0,02	+ 0,05	— 0,05	— 0,02	— 0,03	0,00	+ 0,02	—	—	—	
$C = 0{,}010$	α	65,5⁰	52,0⁰	38,2⁰	26,6⁰	20,8⁰	12,3⁰	10,0⁰	7,5⁰	4,1⁰	—	$K = 0{,}10$
	lg J_d beob.	— 0,15	— 0,62	— 1,04	— 1,43	— 1,67	— 2,15	— 2,34	— 2,59	— 3,12	—	$S = 0{,}73$
	lg J_d ber.	— 0,13	— 0,59	— 1,04	— 1,45	— 1,71	— 2,13	— 2,31	— 2,54	— 3,16	—	$\beta = 0{,}322$
	Differenz	+ 0,02	+ 0,03	0,00	— 0,02	— 0,04	+ 0,02	+ 0,03	+ 0,05	— 0,04	—	
$C = 0{,}005$	α	68,1⁰	61,0⁰	55,6⁰	48,4⁰	43,6⁰	32,5⁰	27,5⁰	22,0⁰	13,1⁰	3,0⁰	$K = 0{,}16$
	lg J_d beob.	— 0,04	— 0,31	— 0,50	— 0,73	— 0,87	— 1,22	— 1,40	— 1,62	— 2,10	— 3,40	$S = 0{,}345$
	lg J_d ber.	— 0,03	— 0,28	— 0,49	— 0,70	— 0,86	— 1,21	— 1,40	— 1,64	— 2,14	— 3,36	$\beta = 0{,}234$
	Differenz	+ 0,01	+ 0,03	+ 0,01	+ 0,03	+ 0,01	+ 0,01	0,00	— 0,02	— 0,04	+ 0,04	

Der Beobachtungsfehler ist gleich $\pm$ 0,05. Deshalb kann man die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Zahlen als befriedigend annehmen. (Siehe auch Fig. 1.)

Um die Ergebnisse dieser theoretischen Betrachtungen experimentell zu prüfen, habe ich die Intensität des Lichtes, welches durch verschiedene optisch inhomogene Körper gegangen ist, mittels eines Spektrophotometers von König-Martens in gewöhnlicher Weise gemessen. Ich habe hauptsächlich optisch inhomogene Flüssigkeiten bzw. Emulsionen untersucht. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde dabei in planparallele Gefäße von verschiedener Dicke gegossen. Die interessantesten und am meisten charakteristischen Zahlen erhielt ich mit wasserverdünnter Milch [1]).

Die Tabelle 1 gibt die beobachteten und nach Formel (10) berechneten Werte von $\lg J_d$ für verschiedene Schichtdicken L und verschiedene Konzentrationen C. Dabei ist α die entsprechende Ablesung an dem Nicol des Spektrophotometers und α_0 die Ablesung an dem Nicol, wenn sich statt der zu untersuchenden Flüssigkeit Wasser in den planparallelen Gefäßen befindet. Die Intensität des einfallenden Lichtes wird überall gleich 1 genommen. Die Wellenlänge λ des einfallenden Lichtes ist hier gleich 550 $m\mu$. L ist in Millimetern gemessen.

In Fig. 2 ist die Abhängigkeit zwischen den vorgeführten Werten von $\lg J_d$ und C für verschiedene L dargestellt. Die Kurven sind nach der Formel (11) berechnet. Die entsprechenden Konstanten sind in der folgenden Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2.

L	0,28	1,70	3,14	4,6	5,8	8,0
K_1	0,80	0,28	0,055	0,020	0,011	0,003
S_1	46,8	135	240	323	376	520
β_1	24	69	65	60	58	57

Die Lage der Punkte in Fig. 2 zeigt, daß auch die Formel (11) sich experimentell bestätigen läßt.

Außerdem gibt uns die Formel (14) eine lineare Abhängigkeit zwischen $\lg K_1$ und L. Wie aus der Fig. 3 ersichtlich, bestätigt sich annähernd auch diese Abhängigkeit. Auch die lineare Abhängigkeit zwischen $\lg K$ und C, welche die Formel (15) ausdrückt, wird durch die Fig. 4 nachgewiesen. Zwischen S und C ist, wie die Fig. 5 zeigt, ebenso wie auch zwischen S_1 und L (Fig. 6) eine lineare Abhängigkeit vorhanden.

[1]) Kuhmilch, möglichst bester Qualität.

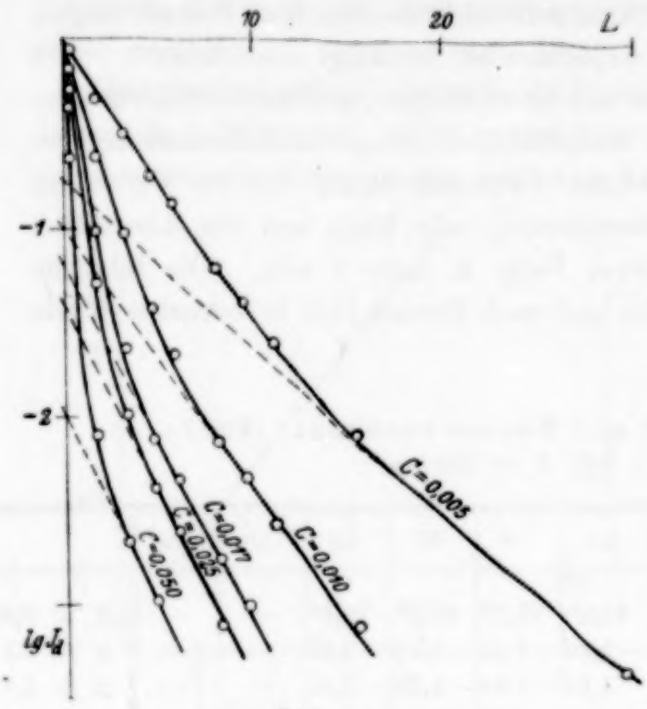


Fig. 1.

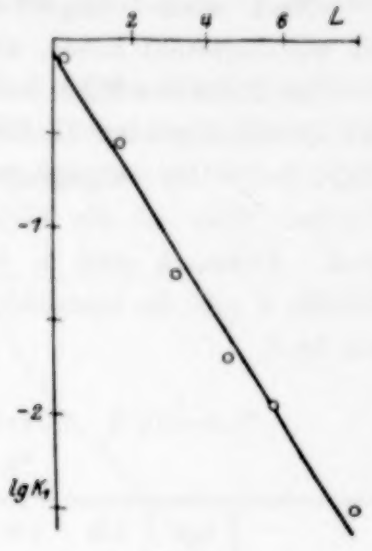


Fig. 3.

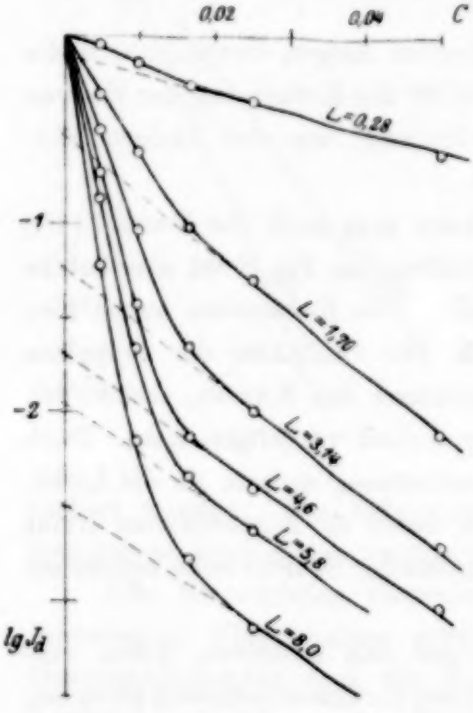


Fig. 2.

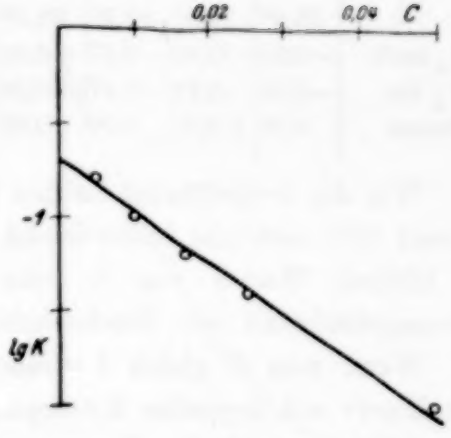


Fig. 4.

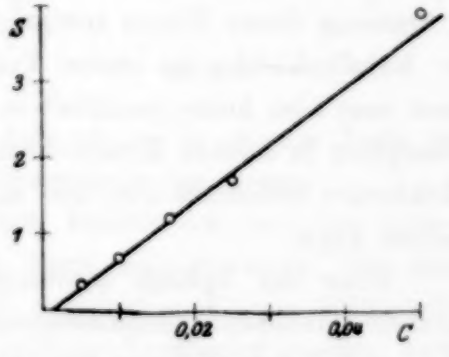


Fig. 5.

Nach allem Gesagten können wir die theoretischen Betrachtungen, die wir angestellt haben, als experimentell bestätigt annehmen.

Im Falle von Milch haben wir einen Körper, in dem die Schwächung des durchdringenden Lichtes hauptsächlich durch Lichtzerstreuung bedingt ist. Den entgegengesetzten Grenzfall haben wir im Falle von Tusche. Hier ist die Lichtzerstreuung sehr klein und die Absorption groß. Demnach muß in diesem Falle K nahe 1 sein. Die folgende Tabelle 3 gibt die beobachteten und nach Formel (10) berechneten Werte von $\lg J_d$.

Tabelle 3. Tusche mit Wasser verdünnt. (Fig. 7.)
$\alpha_0 = 76^0$; $\lambda = 550\,m\mu$.

	L	0,28	1,70	3,14	4,6	5,8	8,0	9,4	11,0	15,4	
$C = 0{,}010$	α	74,0°	66,2°	56,5°	45,2°	38,1°	22,0°	15,3°	—	—	$K = 0{,}80$
	$\lg J_d$ beob.	−0,12	−0,49	−0,85	−1,20	−1,42	−1,99	−2,33	—	—	$S = 9{,}2$
	$\lg J_d$ ber. .	−0,12	−0,51	−0,87	−1,19	−1,44	−1,98	−2,31	—	—	$\beta = 5{,}3$
	Differenz .	0,00	−0,02	−0,02	+0,01	−0,02	+0,01	+0,02	—	—	
$C = 0{,}005$	α	75,2°	71,0°	66,7°	62,0°	57,4°	47,5°	40,1°	32,5°	17,7°	$K = 0{,}91$
	$\lg J_d$ beob.	−0,05	−0,28	−0,47	−0,66	−0,82	−1,13	−1,35	−1,60	−2,20	$S = 4{,}6$
	$\lg J_d$ ber. .	−0,05	−0,27	−0,47	−0,66	−0,85	−1,13	−1,34	−1,57	−2,19	$\beta = 3{,}45$
	Differenz .	0,00	+0,01	0,00	0,00	−0,03	0,00	+0,01	+0,03	+0,01	

Wie die vorgeführten Zahlen und Kurven zeigen, bestätigt sich die Formel (10) auch hier befriedigend. Dabei ist die Krümmung der Kurven bei kleinen Werten von L sehr unbedeutend, was der kleinen Zerstreuungsfähigkeit von Tusche entspricht.

Wenn man K gleich 1 nimmt, so kann man nach der Formel (10) eine Kurve mit doppelter Krümmung erhalten. In Fig. 8 ist eine solche Kurve für einen idealen Körper dargestellt. Die Konstanten haben hier folgende Werte: $K = 1$, $S = 10$, $\beta = 5$. Der Charakter der doppelten Krümmung dieser Kurve entspricht vollkommen den Kurven, welche ich für Metallschichten im ersten Teile dieser Arbeit vorgeführt habe. Doch kann man hier keine quantitative Übereinstimmung suchen, da die Lichtabsorption in solchen Metallschichten noch durch die Eigenschaften freier Elektronen beeinflußt wird und sich bei ändernder Schichtdicke bedeutend ändern kann.

Wenn der optisch inhomogene Körper aus mehreren Arten verschiedener Elemente zusammengesetzt ist, kann der Zusammenhang zwischen $\lg J_d$ und L komplizierter sein, als wir vorher betrachteten. In folgender

Tabelle 4 sind z. B. die Beobachtungsergebnisse für Eigelb in Wasser gelöst gegeben.

Der Zusammenhang zwischen $\lg J_d$ und L ist in Fig. 9 graphisch dargestellt. Wie man sieht, weist hier die Kurve statt einer zwei charakteristische Krümmungen auf, und kann demnach in drei Gerade

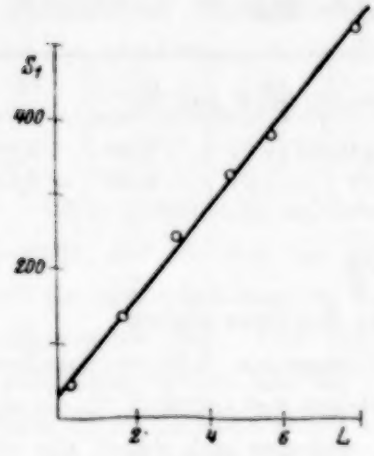


Fig. 6.

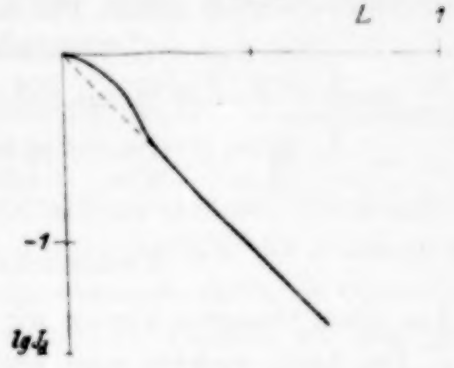


Fig. 8.

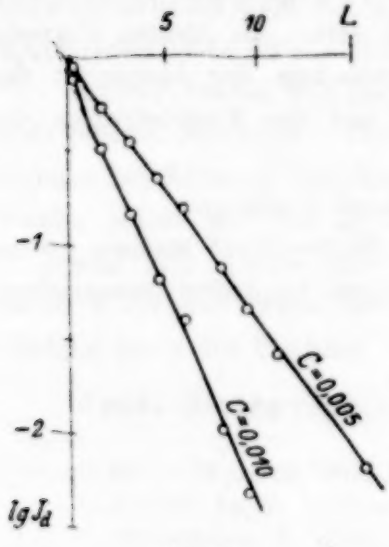


Fig. 7.

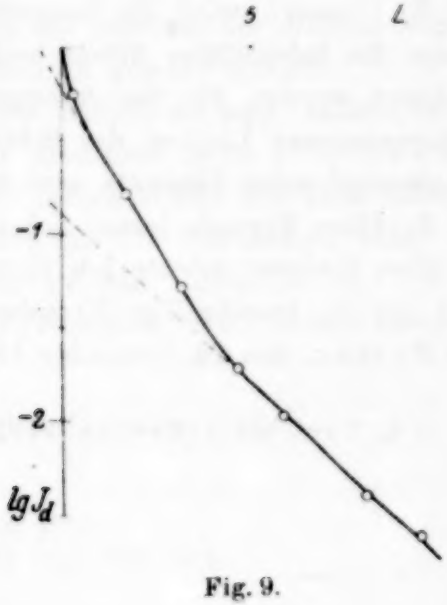


Fig. 9.

zerlegt werden. Das läßt vermuten, daß wir es in diesem Falle mit wenigstens zwei Arten verschiedener Elemente zu tun haben.

Alle betrachteten Gesetzmäßigkeiten konnte ich nur für optisch inhomogene Flüssigkeiten prüfen, doch kann man erwarten, daß diese Gesetzmäßigkeiten auch für Rauch und nebelartige Körper gültig sind. Leider konnte ich mit den Mitteln, die mir zur Verfügung standen, keine

genügend zuverlässigen Beobachtungen für solche Körper ausführen. Hier sei noch erwähnt, daß die Besonderheiten der Lichtabsorption bei verschiedenen Dichten, z. B. in Jod und Bromdämpfen [1]), wahrscheinlich durch die betrachteten Gesetzmäßigkeiten leicht erklärt werden könnten.

Tabelle 4. Eigelb in Wasser gelöst. (Fig. 9.)
$C = 0{,}0025$; $\lambda = 600\,\mathrm{m}\mu$; $\alpha_0 = 65{,}5^0$.

L	0,28	1,70	3,14	4,6	5,8	8,0	9,4
α	$58{,}8^0$	$41{,}4^0$	$26{,}5^0$	$16{,}8^0$	$12{,}7^0$	$7{,}9^0$	$6{,}2^0$
$\lg J_d$	$-0{,}25$	$-0{,}79$	$-1{,}28$	$-1{,}72$	$-1{,}97$	$-2{,}40$	$-2{,}61$

Zusammenfassung.

Aus allem Gesagten können wir folgende Schlüsse ziehen:

1. Das Licht, welches einen optisch inhomogenen Körper passierte besteht aus zwei Teilen: aus dem Lichte, welches unverändert durch die Lücken gegangen war, und aus dem Lichte, welches sich durch die absorbierenden und streuenden Elemente des Körpers fortpflanzte.

2. Demnach wird die Intensität des durchgegangenen Lichtes eine Summe der Intensitäten dieser beiden Teile sein. Es können Formeln abgeleitet werden, die die Abhängigkeit zwischen der Intensität des durchgegangenen Lichtes, der Schichtdicke und der Konzentration der lichtabsorbierenden Elemente ausdrücken.

3. Diese Formeln lassen sich experimentell bestätigen.

Zum Schlusse möchte ich Herrn G. P. Woronkoff meinen besten Dank für die bereitwillige Hergabe der nötigen Apparatur aussprechen.

Moskau, den 24. Dezember 1924.

[1]) K. Vogt und J. Koenigsberger, ZS. f. Phys. **18**, 292, 1923.

Nachtrag zu der Arbeit: Über eine Absorptionslinie des Jodatoms[1]).

Von **Chr. Füchtbauer, F. Waibel** und **E. Holm** in Rostock.

(Eingegangen am 2. Januar 1925.)

Wir haben noch mittels einer Entladungsröhre mit Quarzfenster festgestellt, daß die von uns gefundene Absorptionslinie des Jodatoms genau mit der besonders starken Emissionslinie zusammenfällt, die Oldenberg[2]) aufgefunden hat. Die Lage dieser Jodlinie konnten wir nun genauer bestimmen, wobei uns als Standards, zwischen die wir die Linie mittels einer Interpolationsformel einfügten, die schärfsten der von Eder[3]) gemessenen Kupferlinien dienten. Wir fanden so als Wellenlänge der Jodlinie 2062,25 internationale Å.-E., auf Vakuum reduziert. Der Fehler wird kaum 0,05 Å.-E. betragen, denn den Abstand der Jodlinie von der Kupferlinie 2054,88 konnten wir erheblich genauer messen.

Weiter fanden wir nach kürzeren Wellen zu noch zahlreiche zum Teil starke Jodlinien. Die stärkste derselben (etwa $\lambda = 1877$ Å.-E.) kommt bei kürzerer Belichtung allein (neben 2062) und kann daher das zweite Glied der mit 2062 beginnenden Absorptionsserie sein. Die Differenz der Terme (4800) würde zu den Laufzahlen $m = 3$ und $m = 4$ für die Linien 2062 und 1877 passen, doch bedarf diese Vermutung noch der Prüfung.

Rostock, Physikalisches Institut, Dezember 1924.

---

[1]) ZS. f. Phys. **29**, 367, 1924.
[2]) Ebenda **18**, 7, 1923 und **25**, 158, 1924.
[3]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. **123** [2a], 622, 1914.

Die Elektrolyse der Kristalle.

Von **P. Lukirsky, S. Ščukareff** und Frl. **O. Trapesnikoff** in Leningrad.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 2. Januar 1925.)

Es wurde die Leitfähigkeit von Monokristallen, hauptsächlich von Steinsalz, untersucht. Es wurde festgestellt, daß der Stromdurchgang durch die Bewegung der das betreffende Kristallgitter bildenden Ionen bedingt ist. Die Menge des bei der Elektrolyse des Kristalles ausgeschiedenen Stoffes folgt dem Faradayschen Gesetz. Die Untersuchung der Beweglichkeit der Ionen in Steinsalz hat gezeigt, daß diese hauptsächlich den Na_+-Ionen angehört. Beim Durchgang des Stromes durch den Kristall wurde bei verschiedenen Elektroden eine Reihe von charakteristischen Erscheinungen beobachtet: die Bildung von Zerstörungszentren, das Wachstum der Dendrite und die Färbung des Kristalles [1]).

Der Zweck dieser Arbeit — einer der im Laboratorium von A. Joffé unternommenen Arbeiten zur Untersuchung der elastischen und der elektrischen Eigenschaften der Kristalle — ist die Aufklärung der Natur des Durchgangs des elektrischen Stroms durch die Kristalle.

Der Durchgang des elektrischen Stroms durch feste Dielektrika wurde von zahlreichen Autoren untersucht. Eingehende Untersuchungen des Leitvermögens der festen Kristallaggregate wurden von Tubandt [2]), Benrath [3]) u. a. vorgenommen, wobei es sich gezeigt hat, daß feste Kristalle eine Ionenleitfähigkeit besitzen; eine Ausnahme bildeten die Sulfide, deren Leitfähigkeit, wie es scheint, elektronischer Natur ist.

Die Untersuchung der Monokristalle hat den Vorzug, daß man es hier mit einem Elektrolyten von regelmäßiger und bekannter Struktur zu tun hat. Operiert man dagegen mit Kristallaggregaten, so kann man immer annehmen, daß für die Stromleitung hauptsächlich die Berührungsflächen verschiedener Kristalle im Aggregat verantwortlich sind; dann gibt uns aber die Untersuchung der Leitfähigkeit keine Antwort auf die Frage nach dem Mechanismus des Stromdurchgangs durch das Kristallgitter selbst.

Im Falle einzelner Kristalle wurde das Vorhandensein einer elektrolytischen Leitfähigkeit von A. Joffé [4]) entdeckt, dem es gelungen ist, nach einem Durchgang des elektrischen Stromes durch $NaNO_3$ auf der

[1]) Die Hauptresultate dieser Arbeit sind von Herrn Akademiker A. Joffé dem Solvay-Kongreß am 28. April 1924 vorgetragen und in den Verhandlungen des russischen Physikertages (15. September 1924) veröffentlicht worden.

[2]) Tubandt, ZS. f. anorg. Chem. **110**, 196; **115**, 105; **117**, 1, 48, 1920/21.

[3]) Benrath, ZS. f. phys. Chem. **64**, 693, 1908; **77**, 257, 1911; **99**, 57, 1921.

[4]) A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

Kathode eine alkalische Reaktion nachzuweisen; im Falle von $AgNO_3$ wurde auf der Kathode ein schwarzer Beschlag metallischen Silbers erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wurden Steinsalz und Sylvin untersucht. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Kristalle wächst sehr schnell mit der Temperatur, nämlich nach dem Gesetz (s. A. Joffé l. c.):

$$\log \sigma = \frac{A}{T} + B, \qquad (1)$$

wo σ die Leitfähigkeit, T die absolute Temperatur und A und B die für den betreffenden Kristall charakteristischen Konstanten sind. Aus diesem Grunde mußte man für die quantitative Untersuchung der Leitfähigkeit den Temperaturbereich von 300 bis 600° C wählen, wo der durch den Kristall hindurchgehende Strom 0,1 Milliampere und mehr beträgt. Stärkere Ströme haben den Vorzug, daß man es hier mit der eigenen Leitfähigkeit des Kristalls zu tun hat, nicht aber mit den Beimischungen, die immer in geringen Mengen (Bruchteile eines Prozents) in natürlichen Kristallen auftreten. Andererseits kann man Temperaturen, die zu nahe am Schmelzpunkt liegen, ebenfalls nicht anwenden, denn in diesem Falle erhöht die Joulesche Wärme des Stromes die Temperatur noch mehr und schmilzt den Kristall.

Die Methode der Messungen. Für Messungen im erwähnten Temperaturbereich wurde der Kristall in einem elektrischen Ofen (s. Fig. 1) angebracht, dessen Temperatur mit Hilfe des Thermoelements A gemessen wurde. Das ausgewählte reine Kristallexemplar B, gewöhnlich von 2 bis 4 ccm Größe, wurde poliert und zusammen mit den Metallelektroden und mit den Glimmerzwischenlagen mit Hilfe der mit Metallringen versehenen Schrauben zwischen zwei dicke Stahlplatten K und K' gepreßt. Dadurch wurde immer ein guter Kontakt zwischen den Metallelektroden und dem Kristall erzielt. Die Zuleitungen wurden an Metallstäbe N geschaltet, die in dem Bernsteinpfropfen S befestigt wurden. Zum Schutze des Bernsteins wurde auf den Seitenenden des Ofens eine Wasserkühlung M eingerichtet. Wurden flüssige Elektroden benutzt (wie z. B. Pb), so wurden in die Oberfläche des Kristalls eine (oder mehrere) Vertiefungen gebohrt, welche mit der entsprechenden Elektrode ausgefüllt wurden und zur Einschaltung des Leiters dienten. Der Strom wurde einer Akkumulatorenbatterie entnommen, wobei die Potentialdifferenzen 300 bis 3000 Volt betrugen. In Reihe mit dem Kristall wurde ein Silbervoltameter eingeschaltet, die Menge des im Voltameter ausgeschiedenen Silbers wurde jedesmal durch Wägen und durch Titrieren bestimmt. Nach der Messung

wurden die Kristalle mit Hilfe eines Mikroskops untersucht, es wurden Mikrophotographien aufgenommen, und die Elektroden sowie die in der Nähe gelegenen Schichten des Kristalls wurden einer quantitativen chemischen Analyse unterworfen. Jedesmal vor und nach dem Versuch wurden die Kristalle sowie die Elektroden gewogen.

Die Ergebnisse der Messungen. In der Mehrzahl der zurzeit ausgeführten Messungen wurde Steinsalz untersucht. Schon die ersten Experimente haben gezeigt, daß die bei der Elektrolyse von Steinsalz beobachteten Nebenerscheinungen in hohem Maße von der chemischen Beschaffenheit der Elektroden, im besonderen der Anode, abhängen. Um

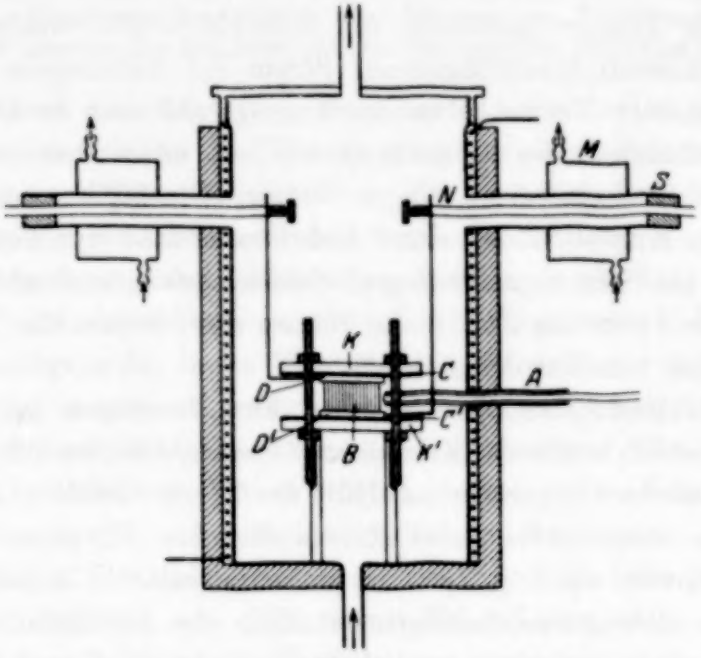


Fig. 1.

die Erscheinung der Elektrolyse in reiner Form zu erhalten, erwies sich die Verwendung einer silbernen Anode als sehr zweckmäßig. Beim Durchgang des Stromes durch Steinsalz wird auf der Kathode Natrium und auf der Anode Chlor ausgeschieden. Das auf der Kathode ausgeschiedene Natrium wird teilweise durch den Luftsauerstoff oxydiert und verwandelt sich in Natriumsuperoxyd Na_2O_2, welches seinerseits das Metall der Kathode (Pt oder Ag) oxydiert.

Bei der Abkühlung des Kristalls beginnt eine Reaktion des Superoxyds mit Wasserdampf und zum Teil mit CO_2 aus der Luft, wodurch Hydrate des Natriumsuperoxyds, $NaOH$, Na_2CO_3 usw., entstehen. Das Natrium wird aber nicht nur auf der Kathode ausgeschieden, sondern es

wächst auch von der Kathode aus in den Kristall hinein, wobei es metallische Dendrite bildet, die gewöhnlich 1 bis 2 mm lang werden. Zur Bestimmung der gesamten Menge des ausgeschiedenen Natriums muß man deshalb nicht nur den Beschlag auf der Kathode untersuchen, sondern auch den in der Nähe der Kathode gelegenen Teil des Kristalls abspalten und auflösen. Auf analoge Weise muß man auch die Anode behandeln; das Chlor, das sich dort ausscheidet, reagiert mit dem Silber der Anode und ergibt AgCl, welch letzteres zusammen mit Steinsalz (NaCl) schmilzt und eine Legierung bildet; indem man diese Legierung auflöst, kann man nach der Menge des in der Lösung enthaltenen Silbers diejenige des bei der Elektrolyse ausgeschiedenen Chlors bestimmen.

Die quantitative Analyse der auf den Elektroden ausgeschiedenen Stoffe und die Bestimmung der durchgeflossenen Elektrizitätsmenge zeigen, daß in diesem Falle die beobachtete Erscheinung eine reine Elektrolyse ist, die im Einklang mit dem Faradayschen Gesetz verläuft. Dies kann man aus der Tabelle 1 ersehen, wo die Resultate eines Versuchs angegeben sind.

Tabelle 1.

	Na mg	Cl mg	Ag (von der Anode abgegeben) mg
Durch quantitative Analyse bestimmt . . .	10,2	—	46,8
Aus den Angaben des Voltameters berechnet	10,0	15,3	46,6

Aus der dritten Spalte dieser Tabelle ersieht man, daß die Gewichte des im entstandenen AgCl vorhandenen Silbers mit denjenigen des im Voltameter ausgeschiedenen Silbers bis auf 0,2 mg — d. h. in den Grenzen der Beobachtungsfehler — übereinstimmen. Ähnliche Resultate wurden auch bei allen anderen Versuchen erhalten. Somit ist es gelungen, festzustellen, daß der Durchgang des Stromes durch Salz, durch Natrium und Chlorionen bedingt ist.

Es schien uns von Interesse, zu untersuchen, welche Ionen sich an der Überführung des Stromes durch Steinsalz am meisten beteiligen. Zu diesem Zwecke wurden Beobachtungen angestellt, welche den Experimenten von Tubandt (l. c.) mit Kristallaggregaten ähnlich sind. Es wurden drei aufeinandergeschliffene Steinsalzplatten ausgewählt und nach der oben beschriebenen Methode zwischen den Elektroden gepreßt. Vor und nach dem Versuch wurden alle Kristalle und Elektroden gesondert gewogen. Bemerkenswert ist dabei, daß die Kristallplatten nach dem Stromdurchgang leicht voneinander geschieden werden konnten, wobei

ihre Berührungsfläche vollständig rein blieb. Die Resultate eines solchen Experiments sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

	Gewicht		Änderung
	vor dem Versuch mg	nach dem Versuch mg	mg
Voltameter	25 620,8	25 647,0	+ 26,2
Silberanode	9 049,0	9 024,0	— 25,0
Anodenkristall	12 228,0	12 247,8	+ 19,4
Mittlerer Kristall	8 278,2	8 278,2	0
Kathodenkristall	9 636,2	9 632,2	— 4,0
Kathode	8 763,0	8 782,2	+ 19,2

Der im Voltameter ausgeschiedenen Menge Silbers, 26,2 mg, entsprechend, hat man zu erwarten, daß auf der Kathode 5,58 mg Natrium und auf der Anode 8,6 mg Chlor ausgeschieden sind. Die chemische Analyse ergab für Natrium 5,59 mg und für Chlor 8,7 mg. Ferner beträgt der gesamte Gewichtsverlust der Anode und des Anodenkristalls 25,0 — 19,4 = 5,6 mg, d. h. ist genau gleich der Menge des ausgeschiedenen Natriums. Dies zeigt, daß sich bei der Elektrolyse des Salzes im Kristall nur das Natriumion bewegt, während Chlor innerhalb der Beobachtungsfehler unbeweglich ist. Die Gewichtszunahme der Kathode und des Kathodenkristalls (15,2 mg) geschieht auf Kosten des ausgeschiedenen Natriums, seiner Oxydation, der Bildung von Hydraten und einer teilweisen Oxydation der Kathode (vgl. oben).

Die mikroskopische Analyse der Kristalle erlaubt folgende Tatsachen festzustellen: Das Natrium wird auf der Kathode in Form von Dendriten ausgeschieden, die in den Kristall einige Millimeter tief hineinwachsen. Einen derartigen Auswuchs kann man in der hier wiedergegebenen Aufnahme (Fig. 2, unten) bemerken. Diese mikrophotographische Aufnahme wurde bei einer geringen Vergrößerung gemacht, so daß fast der ganze Kristall abgebildet ist und man gleichzeitig die Anode (oben) und die Kathode (unten) sehen kann. Die Natriumauswüchse sind gesondert in der Fig. 3 wiedergegeben, wo man ihre Verästelungen mit größeren Einzelheiten überblicken kann.

Während des Wachstums der Dendrite steigt die Stärke des durch den Kristall hindurchgehenden Stromes. Sobald das Dendrit bis zur Anode gewachsen ist, findet ein plötzliches, sehr starkes Anwachsen des Stromes (Durchbruch) statt, denn es entsteht eine metallische Leitfähigkeit. Nach dem Durchbruch läßt sich im Kristall ein Faden metallischen

Natriums von 0,2 bis 0,5 mm Dicke bemerken. Man kann Natriumdendrite mit Wasser benetzen und mit Hilfe des Mikroskops ihre Auflösung beobachten, welche von einer starken Erzeugung von Wasserstoff begleitet ist.

In der Fig. 2 kann man in der Nähe der Anode (oben) Diffusionsströme der festen Legierung $AgCl + NaCl$ bemerken; diese Diffusionsströme wachsen in den Kristall einige Millimeter tief hinein. Sie sind vollständig durchsichtig und ändern sich nicht unter der Wirkung des Lichtes. Benetzt man die Anode mit Wasser, so löst sich NaCl auf, und AgCl fällt in Form eines weißen Pulvers aus, das im Lichte bald geschwärzt wird. Eine Aufnahme der auf diese Weise bearbeiteten Anode ist in der Fig. 4 abgebildet, wo man die erwähnten Diffusionsströme in

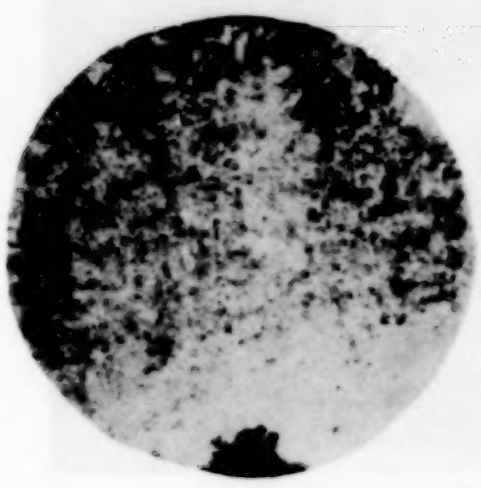


Fig. 2.

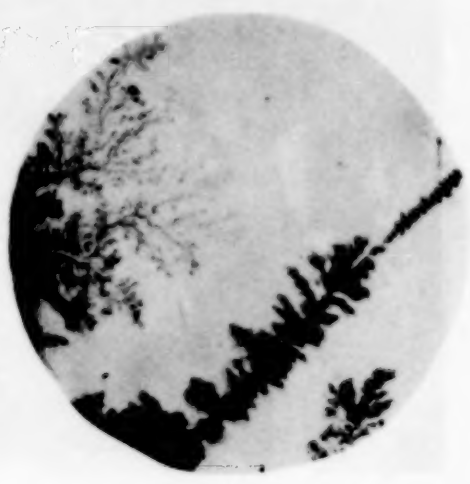


Fig. 3.

Form großer schwarzer Zacken sehen kann. Außer diesen Erscheinungen, die in der Nähe der Elektroden beobachtet werden, finden an den Stellen des Stromdurchgangs, und nur im Falle seines Durchgangs, Neubildungen statt, welche, wie es scheint, mit der Zertrümmerung des Kristallgitters verbunden sind. Diejenigen Stellen im Kristall, wo der Strom hindurchgegangen ist, werden trübe, so daß der Kristall halb durchsichtig und von milchweißer Farbe wird. Im Mikroskop (Fig. 5) werden diese trüben Stellen aufgelöst, so daß man sehen kann, daß sie aus einzelnen „Zerstörungszentren“ bestehen, die die Form einer Sichel haben und in unserer Aufnahme wiedergegeben sind.

Die obigen Daten führen uns zu dem Schluß, daß der Durchgang des Stromes durch Steinsalz bei hohen Temperaturen (eigentliche Leitfähigkeit) auf folgende Weise geschieht: Das Kristallgitter des Steinsalzes besteht aus Ionen Na^+ und Cl^-. Indem diese Ionen Wärme-

schwingungen ausführen, geraten einige von ihnen in solche Stellen des inneren, durch die Struktur des Kristalls bedingten elektrischen Feldes, daß sie nicht mehr in ihre Gleichgewichtslagen zurückkehren können, sondern weiter im Kristall wandern, bis sie in einer neuen Gleichgewichtslage angelangt sind. Auf diese Weise findet in verschiedenen Stellen des Kristalls ein „Dissoziationsprozeß" statt. Indem wir ein äußeres elektrisches Feld erzeugen, begünstigen wir während des Übergangs der Ionen zwischen zwei Gleichgewichtslagen eine gewisse bevorzugte Bewegungsrichtung; dadurch wird eben der Strom bedingt. Die Fähigkeit des Kristallgitters, zu dissoziieren, bedingt eben die Größe und die Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens des Kristalls [s. Formel (1)].

Fig. 4.

Wie die Versuche gezeigt haben, bewegt sich im Steinsalz nur das Natriumion; das Chlor entfernt sich dagegen kaum von seiner Gleichgewichtslage, jedenfalls nur schwer und nicht weit.

Daß der Stromdurchgang durch derartige chaotische Sprünge einiger Ionen in ihren neuen Gleichgewichtslagen zustande kommt, wird vielleicht durch folgendes bestätigt. Bei weniger hohen Temperaturen ändert sich während des Stromdurchgangs die Verteilung des Potentials im Steinsalz. Aus dieser Verteilung ist ersichtlich, daß überall im Kristall Volumladungen entstehen. Das kann dadurch zustande kommen, daß die durch die Wärmebewegung fortgerissenen Natriumionen sich in dem Teile des Kristalls, welcher an die Kathode grenzt, in einer größeren Anzahl sammeln.

Die Entstehung der „Zentren" innerhalb des Kristalls ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß diejenigen Stellen des Kristallgitters, wo ein oder mehrere Ionen fehlen, wegen der Verletzung der Symmetrie

des inneren elektrischen Feldes einer weiteren Zertrümmerung schwächer widerstehen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß in verschiedenen Kristallkörpern bei der Elektrolyse hauptsächlich nur ein Ion, nämlich vorzugsweise dasjenige des Metalls, sich bewegt (s. Tubandt, l. c.). Dasselbe Ion bewegt sich auch im Falle der Diffusion fester Salze [s. die Arbeiten von Braune][1]).

Außer den oben beschriebenen Versuchen wurde eine Reihe von Beobachtungen über das Verhalten des Steinsalzes mit verschiedenen

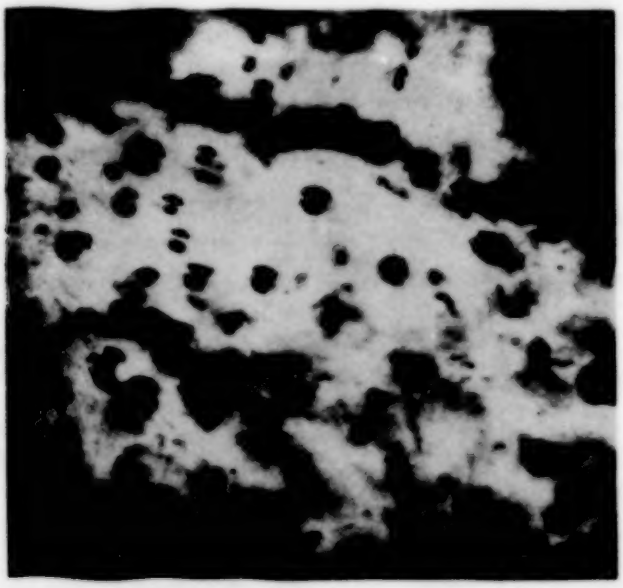


Fig. 5.

Metallen als Anode ausgeführt. Pt ergab mit Cl die Verbindungen $PtCl_4$ und $PtCl_2$, bei höheren Temperaturen aber verschwand das Chlor und es blieb auf der Oberfläche der Elektroden nur schwarzes Platinpulver zurück. Nimmt man als Kathode geschmolzenes Blei, so geschieht folgendes: Bei der Elektrolyse des Salzes bilden sich jedesmal Dendrite, die von der Anode aus in Form regelmäßiger Zweige wachsen, deren Struktur auf eine bestimmte Weise mit derjenigen des Kristallgitters des Steinsalzes (s. Fig. 6) zusammenhängt.

Diese Dendrite wachsen zuweilen 1 bis 2 cm tief hinein. Indem man das Steinsalz auflöst, kann man sie ausscheiden und untersuchen. Sie bestehen hauptsächlich aus $PbCl_2$, welches auf der Bleianode bei der Ausscheidung des Chlors gebildet wird. Im Gegensatz zu den im Falle

[1]) ZS. f. phys. Chem. **112**, 270. 1924.

des Silbers beobachteten unregelmäßigen Diffusionsströmen ($AgCl + NaCl$) haben wir hier Dendrite völlig regelmäßiger Struktur. Alle diese Dendrite sowie ihre Verästelungen wachsen in den Kristall in Richtung der Diagonalen des Kubus hinein, unabhängig von der Richtung des elektrischen Stromes. Dadurch wird die Möglichkeit ausgeschlossen, daß $PbCl_2$, das mit $NaCl$ nicht verschmilzt, in zufällige Spalten der Kristalloberfläche eindringt.

Interessante Resultate erhält man im Falle des Cu. Besteht die Anode aus Cu, so tritt im Kristall jedesmal nach einiger Zeit eine aus-

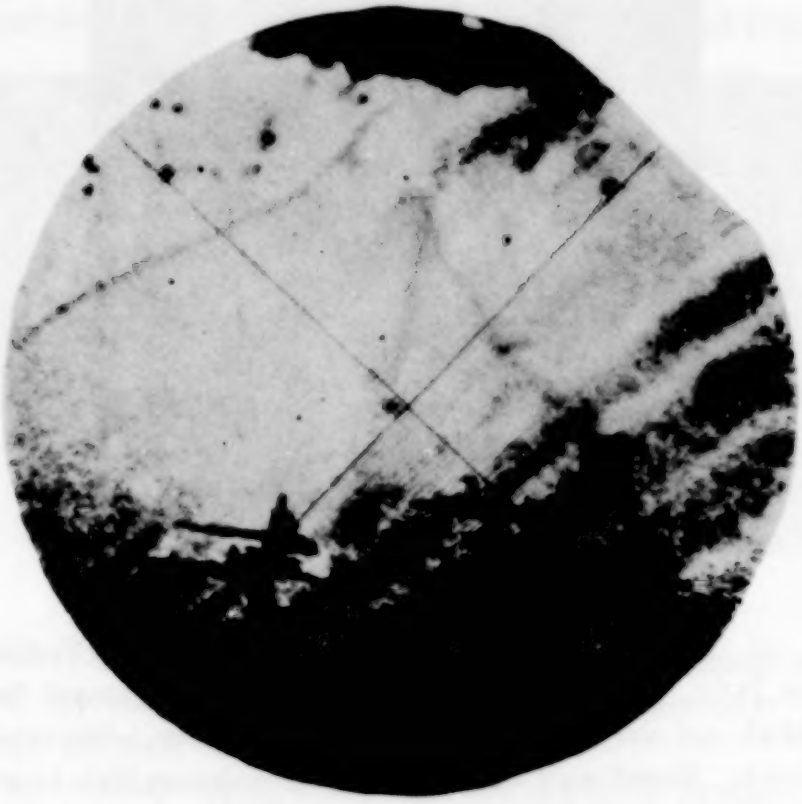


Fig. 6.

geprägt kirschfarbene Schicht auf, die in einigem Abstand von der Anode liegt und nach dieser Seite scharf abgegrenzt ist.

Die Untersuchung im Mikroskop zeigt, daß die gefärbte Stelle im Kristall völlig durchsichtig ist, wenn man von den „Zerstörungszentren" absieht, die immer beim Stromdurchgang beobachtet werden. Entfernt man ein Stück des Kristalls im ungefärbten Teile in der Nähe der Anode und unterwirft man es der chemischen Analyse, so zeigt sich, daß es Kupfer enthält, welches, wie es scheint, durch die Elektrolyse des an

der Anode entstehenden $CuCl_2$ in den Kristall eindringt. Dieses Eindringen der Kupferionen geschieht ohne merkliche Zerstörung des Kristalls. An den gefärbten Stellen des Kristalls konnte man mit gewöhnlichen chemischen Methoden kein Kupfer nachweisen. Dennoch entsteht die Färbung nur an den Stellen, wo der Strom hindurchgeht. Indem man die Form und Größe der Anode ändert, kann man innerhalb des Kristalls gefärbte räumliche Figuren erhalten, deren Form und Größe denjenigen der Anode entsprechen.

Außer Steinsalz wurde noch Sylvin (KCl) untersucht. Es ergab sich ein analoges Bild der Elektrolyse, mit einer Ausscheidung des Kaliums und des Chlors an den entsprechenden Elektroden. Wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Sylvins ist es uns vorläufig nicht gelungen, den Ionentransport zu bestimmen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

An dieser Stelle möchten wir unseren innigsten Dank Herrn Akademiker A. Joffé für sein beständiges Interesse für diese Arbeit aussprechen.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut, 4. Dezember 1924.

Über die Dielektrizitätskonstante und den Absorptionskoeffizienten von Glycerin[1]).

Von **Richard Bock** in Berlin.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1925.)

Mittels einer Elektronenröhre werden elektrische Wellen von rund 1 m Länge erzeugt. Für die Wellenlänge von 1,36 m wird die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und des Absorptionskoeffizienten von Glycerin nach der zweiten Drudeschen Methode bestimmt. Die Debyesche Theorie wird an Hand älterer Messungen und der hier gefundenen Werte untersucht.

Die sogenannte „zweite Drudesche Methode“[2]) zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten und Absorptionskoeffizienten besitzt den großen Vorteil, daß nur ganz geringe Mengen der zu untersuchenden Substanz erforderlich sind, und liefert trotzdem bis auf 1 Proz. genaue Werte. Die Erzeugung der elektrischen Schwingungen mittels einer Funkenstrecke birgt jedoch erhebliche Nachteile in sich. Die Entdeckung von Barkhausen und Kurz[3]), mittels Elektronenröhren kurze elektrische Wellen zu erzeugen, gab daher Veranlassung, durch Kombination mit dem Drudeschen Apparat ein bequemeres Gerät zur Bestimmung der beiden Konstanten auszuarbeiten.

Zur Erzeugung der Wellen diente eine Schott-*N*-Röhre, die im Prinzip nach den Angaben von Barkhausen und Kurz geschaltet war. Am Gitter lag also eine gegen den Glühdraht hohe positive Spannung von 100 bis 200 Volt. Die Anode hatte ungefähr das gleiche Potential wie der Glühdraht, und zwar war gleichzeitig der Potentialabfall längs des Glühdrahtes für die Anodenspannung nutzbar gemacht. Die Konstanz des Heizstromes wurde durch eine Kompensationsschaltung sehr genau festgestellt (Fig. 1).

Für die Wellenlängenbestimmung dienten als Sekundärsystem zwei Lechersche Drähte, zum Nachweis der Schwingungen ein gewöhnlicher Kristalldetektor in Verbindung mit einem Saitengalvanometer. Ein Zeigerinstrument erwies sich nämlich als gänzlich ungeeignet. Da die Gitterspannung dem städtischen Netze entnommen wurde, traten unvermeidliche Schwankungen der Länge und Intensität der Wellen auf, und es waren infolgedessen ständig Kontrollmessungen erforderlich. Die Trägheit eines

[1]) Auszug aus der Berliner Dissertation.

[2]) Drude, Wied. Ann. **61**, 466, 1897.

[3]) Barkhausen und Kurz, Phys. ZS. **21**, 1, 1920.

Zeigerinstruments macht aber eine schnelle, exakte Ablesung unmöglich, während ein Saitengalvanometer eine fast unbegrenzt schnelle Ablesung ermöglicht und — ein weiterer Vorteil — plötzliche Schwankungen augenblicklich zum Ausdruck bringt.

Die Kopplung der Röhre mit dem Sekundärsystem erfolgte durch zwei an Gitter- und Anodenklemme angebrachte Drähte, deren Länge (ungefähr 30 bis 40 cm) durch einen Posaunenauszug variiert werden

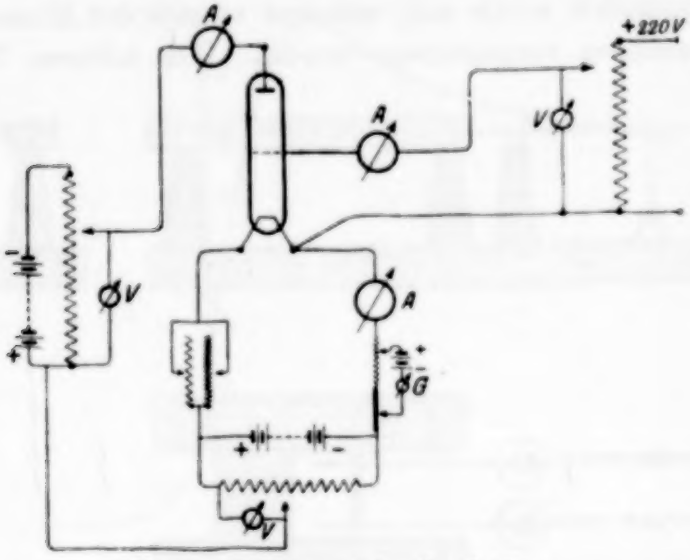


Fig. 1. Schaltung der Sendröhre.

konnte, und die in einer Entfernung von ungefähr 3 cm den Lecherschen Drähten parallel waren.

Es stellte sich nun heraus, daß bei der hier gewählten Anordnung die Länge der beiden an der Röhre befestigten Drähte, entgegen den Beobachtungen von Barkhausen und Kurz, von großem Einfluß sowohl auf die Wellenlänge selbst als auch auf ihre Abhängigkeit von den anderen Betriebselementen war, ferner, daß die Röhre bei bestimmter Heizstromstärke und Gitterspannung nur bei einer Anodenspannung Schwingungen ausstrahlte, deren Intensität eine maximale war. Hielt man die übrigen Betriebselemente konstant und änderte nur die Anodenspannung, so ereignete sich bei einem bestimmten Werte eine plötzliche, sprunghafte Änderung des Heiz-, Gitter- und Anodenstroms, die sonst konstant waren bzw. sich kontinuierlich nach einer Richtung hin änderten. Der Anodenstrom zeigte die weitaus größte prozentuale Änderung. In der Nähe dieser Einstellung, und zwar etwas nach mehr negativen Werten der Anodenspannung hin, lag das Maximum der Schwingungsintensität, während auf

der anderen Seite der sprunghaften Änderung überhaupt keine Schwingungen nachzuweisen waren.

Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten und Absorptionskoeffizienten geschahen nach den bekannten Angaben Drudes[1]). Der von ihm konstruierte Apparat wurde entsprechend umgebaut. Fig. 2 zeigt die Apparatur in Grund-, Auf- und Seitenriß.

Die Änderung der Temperatur des zu untersuchenden Dielektrikums erfolgte in der Weise, daß der Kolben in flüssiger Luft oder einer Kältemischung abgekühlt wurde und, während er sich der Zimmertemperatur anglich, Messungen vorgenommen wurden. Die höheren Temperaturen

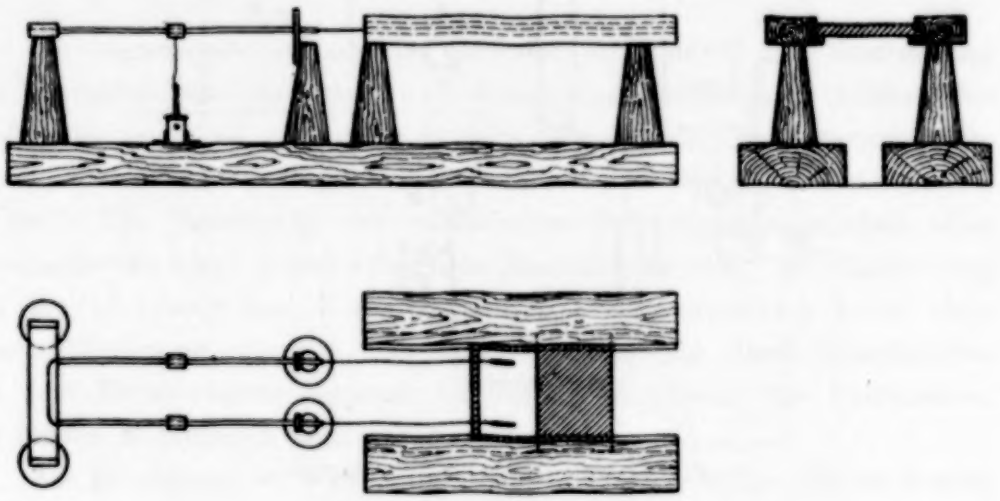


Fig. 2. Die Meßapparatur.

wurden durch einen heißen Luftstrom erzielt. Gemessen wurde die Temperatur mittels eines Thermoelements aus Konstantan- und Kupferdraht von je 0,2 mm Durchmesser in Verbindung mit einem Spiegelgalvanometer.

Die Konstanten der Meßkolben betrugen:

$$1.\quad \delta = 0{,}0248, \qquad \delta_0 = 0{,}11,$$

$$2.\quad \delta = 0{,}103, \qquad \delta_0 = 0{,}19.$$

Die Einstellungsgenauigkeit betrug für nicht absorbierende Substanzen 0,2 mm, die Meßgenauigkeit ließ sich mithin bei richtiger Wahl des Kolbens bis auf 0,1 Proz. steigern. Die Schätzung der Amplitudenschwächung geschah an dem Detektorstrom, war also an Genauigkeit der Verwendung der Leuchtröhre weit überlegen. Zum Eichen der Kolben wurde Wasser, Aceton, Benzol und Luft verwendet, zur Bestimmung der Amplitudenschwächung dienten wässerige Kochsalzlösungen.

[1]) Drude, Wied. Ann. **61**, 466, 1897.

Da der Detektorstrom der Energie der aufgenommenen Schwingungen nicht proportional ist, vielmehr einem komplizierteren Gesetz folgt, darf man nicht annehmen, daß eine Flüssigkeit von bestimmter Leitfähigkeit den Detektorstrom stets in demselben Verhältnis schwächt. Folglich mußte bei jeder Untersuchung eines anomal absorbierenden Mediums eine besondere Eichmessung zur Bestimmung der Abhängigkeit des Ausschlages von der Amplitudenschwächung angestellt und peinlichst auf die

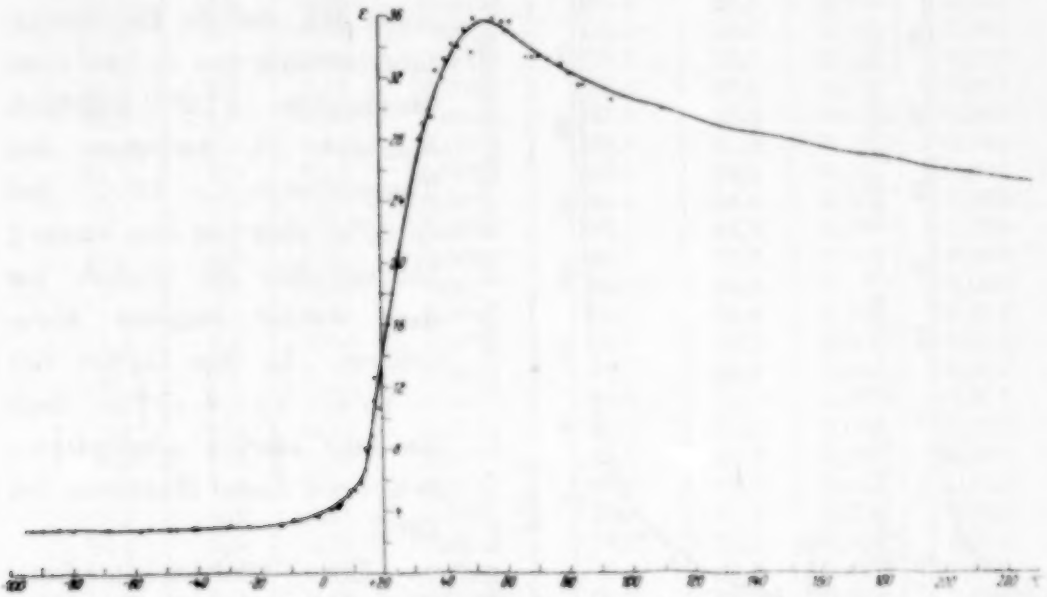


Fig. 3. Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des Glycerins bei einer Wellenlänge von 135,7 cm.

Konstanz der Schwingungsintensität während der ganzen Messung geachtet werden.

Die Messungen erstreckten sich in erster Linie auf die Dielektrizitätskonstante und den Absorptionskoeffizienten von Glycerin[1]) und ihre Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Untersuchung des Glycerins geschah in Kolben II, der eine verhältnismäßig große Kapazität besaß. Die Kapazität des Kolbens mußte groß sein, damit bei der starken Absorption des Glycerins die Schwingungsintensität durch Überlastung der Röhre nicht allzusehr gesteigert zu werden brauchte. Die Vergleichsmessung mit dem Kochsalz konnte nicht in demselben Kolben geschehen, da auch mit der den Detektorstrom am meisten schwächenden Lösung bei weitem nicht die Amplitudenschwächung des Glycerins erreicht werden kann. Die Bestimmung, wie

[1]) Bezogen von E. Merck, doppelt destilliert, reinst, spez. Gew. 1,26.

der Detektorstrom von ρ^2 abhängt, wurde daher in Kolben I ausgeführt, also in dem Kolben kleinerer Kapazität bzw. größerer Widerstandskapazität.

Die Ergebnisse der Messungen für eine Wellenlänge von 135,7 cm sind in Tabelle 1 und durch Fig. 3 bis 5 wiedergegeben. Aus ε, $\varkappa$ und λ ergibt sich die Absorption pro Zentimeter: $2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$.

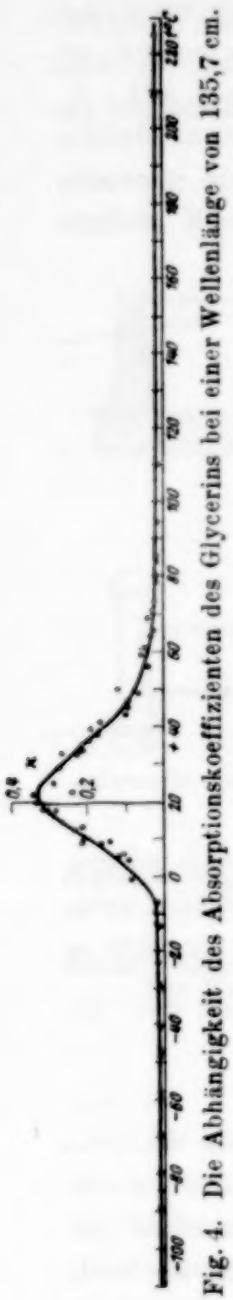


Fig. 4. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten des Glycerins bei einer Wellenlänge von 135,7 cm.

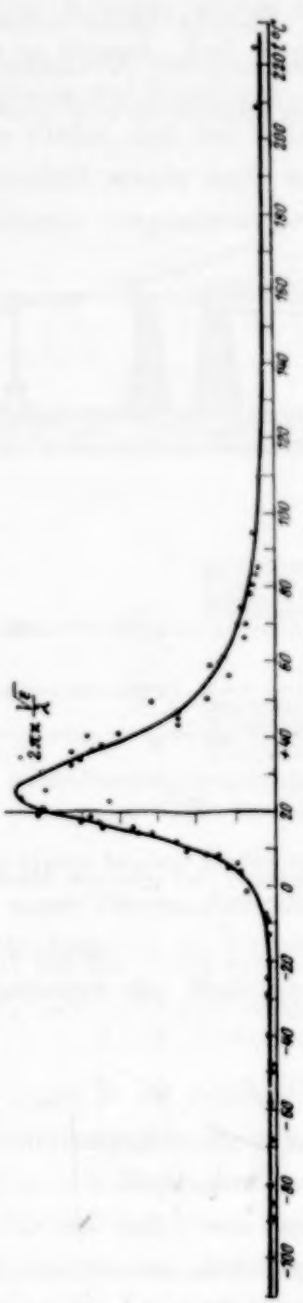


Fig. 5. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten pro cm des Glycerins bei einer Wellenlänge von 135,7 cm.

Die Tabellen und Kurven legen dar, daß die Dielektrizitätskonstante von — 140° C an bis ungefähr — 15° C praktisch konstant ist, zwischen den Temperaturen — 15° C und + 60° C aber von dem Werte 3 bis ungefähr 36 wächst, um dann wieder langsam abzunehmen. In dem Gebiet von — 15° C bis + 60° C liegt ein sehr starkes Absorptionsgebiet mit einem Maximum bei 22° C.

Die Dielektrizitätskonstante und den Absorptionskoeffizienten von Glycerin für Wellen von etwa 1 m Länge haben früher Drude[1]) und O. von Baeyer[2]) bestimmt. Drude fand bei 20° C eine Dielektrizitätskonstante von 16,5 und einen Absorptionskoeffizienten von 0,419. Bei 90° C ist die Amplitudenschwächung nach ihm „nur gering". Die von ihm angewandte Wellenlänge betrug 74 cm. O. von Baeyer fand für die Absorption pro Zentimeter 0,104 bei 12,5° C, 0,128 bei 22° C, 0,135 bei 27° C bei einer Wellenlänge von 70 cm.

[1]) Drude, Wied. Ann. **61**, 466, 1897.
[2]) O. v. Baeyer, Ann. d. Phys. **17**, 30, 1905.

Tabelle 1.

t °C	ε	$\varkappa$	$2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$	t °C	ε	$\varkappa$	$2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$
— 140,6	2,8	0,01	0,0008	21,0	15,3	0,33	0,060
— 114,2	2,7	0,01	0,0008	22,1	16,1	0,23	0,043
— 89,4	2,8	0,01	0,0008	25,4	20,7	0,28	0,059
— 84,2	2,8	0,01	0,0008	29,5	24,5	0,27	0,062
— 79,9	2,7	0,01	0,0008	32,4	28,0	0,21	0,052
— 68,0	2,8	0,01	0,0008	33,4	28,3	0,21	0,051
— 58,6	2,7	0,01	0,0008	33,5	29,0	0,26	0,066
— 58,1	2,8	0,01	0,0008	35,7	29,8	0,21	0,053
— 48,8	2,8	0,01	0,0008	36,2	29,4	0,19	0,047
— 46,9	2,8	0,01	0,0008	37,9	32,4	0,17	0,045
— 41,2	2,9	0,01	0,0008	39,6	31,9	0,19	0,049
— 29,7	3,0	0,01	0,0009	40,1	33,1	0,16	0,041
— 23,5	3,0	0,01	0,001	42,9	34,1	0,10	0,025
— 13,0	3,1	0,02	0,002	45,1	34,9	0,09	0,025
— 12,8	3,1	0,02	0,002	46,8	35,1	0,09	0,025
— 9,0	3,4	0,03	0,002	49,8	33,6	0,12	0,032
— 7,0	3,4	0,03	0,002	50,0	35,8	0,06	0,017
— 1,0	3,6	0,08	0,007	56,6	35,8	0,04	0,012
3,0	4,1	0,10	0,009	59,7	35,6	0,06	0,017
5,0	4,2	0,12	0,012	60,2	35,0	0,05	0,014
5,8	4,4	0,10	0,010	61,9	35,6	0,05	0,013
8,6	5,0	0,16	0,017	67,0	33,3	0,03	0,008
8,8	5,0	0,15	0,015	69,0	33,3	0,04	0,010
9,2	5,3	0,21	0,023	70,8	33,3	0,03	0,008
10,4	5,3	0,22	0,023	73,9	33,1	0,03	0,009
12,4	5,8	0,22	0,025	78,5	32,8	0,02	0,006
14,0	8,0	0,26	0,035	80,6	32,2	0,02	0,006
14,8	7,8	0,25	0,032	84,0	31,5	0,02	0,005
15,9	8,1	0,28	0,037	85,6	31,5	0,02	0,005
16,2	10,9	0,29	0,044	94,9	30,5	0,02	0,006
17,2	11,1	0,29	0,045	110	29,8	0,02	0,004
17,3	12,6	0,31	0,050	208	25,7	0,02	0,004
18,7	10,6	0,32	0,048	225	25,3	0,02	0,004

Diese Werte zeigen im Gegensatz zu der Drudeschen qualitativen Angabe eine Zunahme der Absorption. Dieser Widerspruch könnte auf den starken Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante zurückgeführt werden, aber aus Fig. 4 und 5 folgt, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr der Ausdruck $2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$ fast genau dem Gange von $\varkappa$ folgt.

Neuerdings hat nun Graffunder[1]) die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des Glycerins für Wellenlängen von 1000, 670 und 400 m bestimmt. Mit seinen Ergebnissen lassen sich die hier gefundenen, wie Fig. 6 zeigt, recht gut kombinieren. Man kann daraus

[1]) Graffunder, Ann. d. Phys. **70**, 225, 1922.

entnehmen, daß mit abnehmender Wellenlänge das Dispersionsgebiet[1]), also auch das Absorptionsgebiet, sich zu höheren Temperaturen hin verschiebt, denn, wie die vorliegenden Messungen zeigen, entspricht die Mitte der Dispersionsgebiete den Stellen maximaler Absorption. Die Lage der Absorptions- bzw. Dispersionsgebiete ergibt sich aus Fig. 7, in der als Abszissen die Logarithmen der Wellenlängen 1000, 670, 400 und 1,36 m

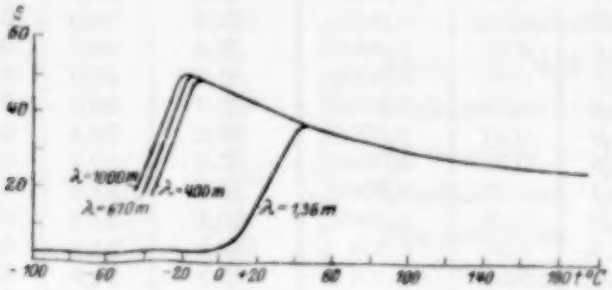


Fig. 6.

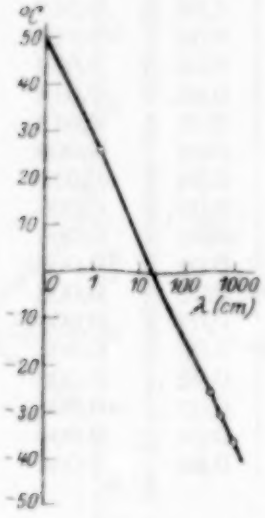


Fig. 7.

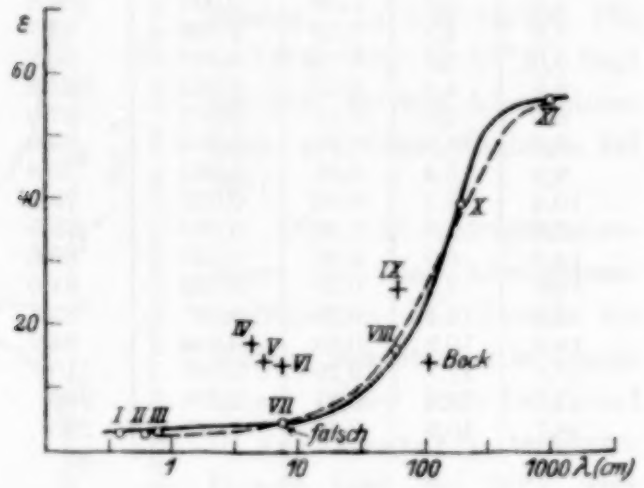


Fig. 8.

——— Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Glycerins (nach Graffunder).
– – – Von Graffunder berechnete Kurve.
+ + + Von Graffunder nicht berücksichtigte Werte.

und als Ordinaten die Temperaturen für die Mitte des Dispersionsgebiets eingetragen sind. Man erhält, wie man sieht, eine gerade Linie.

Hieraus ergibt sich ohne weiteres die Erklärung für den Gegensatz zwischen den Ergebnissen Drudes und O. von Baeyers. Es folgt

[1]) Unter Dispersionsgebiet sei hier der Temperaturbereich verstanden, in dem die Dielektrizitätskonstante bei steigender Temperatur stark zunimmt.

nämlich, daß O. von Baeyer sich auf der linken Seite der Absorptionskurven (vgl. Figg. 4 und 5) befand, Drude dagegen bei 90° schon wieder außerhalb des Absorptionsgebietes war. Denn die Temperatur, bei der man sich für eine Wellenlänge von 70 bis 74 cm in der Mitte des Dispersionsgebietes befindet, liegt nur einige Grade über der, bei der sie für die hier verwandte Wellenlänge von 136 cm nachgewiesen ist.

Der Extinktionskoeffizient $[n\varkappa]$ nimmt also nicht, wie Debye[1]) meint, bei genügend langen Wellen mit steigender Temperatur durchweg ab (ebensowenig wie bei kurzen Wellen das Umgekehrte eintritt). Es findet sich vielmehr bei jeder Wellenlänge für eine bestimmte Temperatur ein Maximum, so daß das Vorzeichen des Tempersturkoeffizienten von $n\varkappa$ je nach dem betrachteten Temperaturbereich verschieden ist.

Bekanntlich hat Debye[2]) eine Theorie der anomalen Absorption aufgestellt. Auf Grund der Annahme des Vorhandenseins von Dipolen hat er Formeln aufgestellt, die die anomale Absorption und Dispersion bis zu einem gewissen Grade wiedergeben. Man kann zur quantitativen Prüfung dieser Theorie zunächst die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und des Absorptionskoeffizienten von der Frequenz bei konstanter Temperatur untersuchen. Graffunder meint, aus alten Messungen anderer Autoren in dieser Beziehung für Glycerin eine Bestätigung der Theorie erkennen zu können, jedoch ist dies lediglich auf eine glückliche Auswahl zurückzuführen. Geht man nicht nur auf die Zusammenstellung der Dielektrizitätskonstanten im Landolt-Börnstein

Tabelle 2.

Beobachter	(cm)		Beobachter	(cm)	
1. Lampa[3]) . . .	0,4	2,62	6. V. v. Lang[5])	8,5	14,4
2. Lampa[3]) . . .	0,6	3,1	8. Drude[6]) . .	75	25,4
3. Lampa[3]) . . .	0,8	3,4	9. Drude[7]) . .	75	16,5
4. Merczyg . . .	4,5	16,2	10. Drude[6]) . .	200	39,1
5. Eckert[4]) . . .	5,7	14,4	11. Thwing[8]) .	1000	56,2

[1]) Marx, Handbuch der Radiologie **6**, 651, 1925.
[2]) Debye, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 777, 1913.
[3]) A. Lampa, Wien. Ber. **105**, 587 u. 1049, 1896.
[4]) Eckert, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 326, 1913.
[5]) V. von Lang, Wien. Ber. **105** [2a], 253, 1896 (von Landolt-Börnstein mit 4,4 zitiert [Wert 7]).
[6]) Drude, Wied. Ann. **58**, 1, 1896.
[7]) Derselbe, ebenda **61**, 509, 1897.
[8]) Thwing, ZS. f. phys. Chem. **14**, 286, 1894.

zurück, sondern benutzt man die ausführlichen Tabellen von Eckert[1]) (Tabelle 2), so ergibt sich auch nicht annähernd eine sich der berechneten anschmiegende Kurve (Fig. 8). Nebenbei sei noch bemerkt, daß für $\lambda = 8{,}5$ cm V. von Lang eine Dielektrizitätskonstante von 14,0 bzw. 14,4 angibt, und nicht 4,4, wie im Landolt-Börnstein zitiert und von Graffunder übernommen wurde. Ferner ist zu beachten, daß bei den im Landolt-Börnstein aufgeführten Dielektrizitätskonstanten die Angabe der Temperatur gänzlich fehlt, so daß schon hierdurch eine Kombination unmöglich wird. Auch der von mir gefundene Wert der Dielektrizitätskonstante für 20° C paßt nicht in die Kurve hinein. Es läßt sich also die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Frequenz nach den bisherigen Messungen schlecht mit der Debyeschen Theorie in Einklang bringen.

Noch schlechter ist die Übereinstimmung bei der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten. Hier ist insbesondere zu beachten, daß mit der Einführung des Koeffizienten der inneren Reibung eine gewisse Willkür verbunden ist. Während Debye für seine Beispielsrechnung beim Wasser den gewöhnlichen Reibungskoeffizienten einsetzt, verwendet Graffunder für seine Berechnung den molekularen Reibungskoeffizienten. Bei konstanter Temperatur mag dieser Wert keine allzu große Rolle spielen; anders ist es dagegen, wenn man die Temperatur als veränderlich annimmt. Speziell bei Glycerin fällt dieser Umstand außerordentlich ins Gewicht, da in der Nähe von 20° C die innere Reibung bei einer Temperaturerhöhung um rund 7° C auf die Hälfte sinkt. So wurde versucht, festzustellen, ob wenigstens der innere Zusammenhang der beiden Formeln für Glycerin zutreffend ist, und aus den gemessenen Absorptionskoeffizienten das η berechnet, um dann damit die Dielektrizitätskonstanten

Tabelle 3.

t °C	$\varkappa$	η (berechnet)	ε (berechnet)	ε (beobachtet)
— 140	0,01	6,71	2,1	2,8
— 100	0,01	8,73	2,1	2,8
— 60	0,01	10,7	2,1	2,8
— 20	0,01	12,8	2,1	2,8
0	0,09	1,32	2,1	3,6
20	0,30	0,39	2,3	14,8
40	0,15	0,90	2,2	33,0
60	0,05	2,96	2,1	35,4
80	0,02	7,63	2,1	32,2
100	0,02	8,06	2,1	30,4

[1]) Eckert, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 307, 1913.

zu ermitteln. Tabelle 3 gibt die errechneten Werte wieder und stellt ihnen die beobachteten gegenüber. Man kann aus dieser Zusammenstellung entnehmen, daß für Glyzerin die Debyesche Theorie in der bisherigen Form keine brauchbaren Werte liefert.

Die vorstehende Arbeit wurde im Institut für Physik der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. von Baeyer für seine wertvollen Ratschläge bei der Anfertigung der Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ferner möchte ich nicht verfehlen, der Helmholtz-Gesellschaft, aus deren Mitteln ein Teil der Apparatur bestritten wurde, vielmals zu danken.

Absorption des Lichtes durch Ammoniak.

Von **G. Landsberg** und **A. Predwoditeleff** in Moskau.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1925.)

Es wurde der Absorptionskoeffizient des gasförmigen Ammoniaks in dem Gebiet von 2195 bis 1858 Å.-E. mit einer Genauigkeit von 1 bis 2 Proz. gemessen.

Die Untersuchungen von Warburg[1]) über die photochemische Zersetzung des Ammoniaks zeigten, daß Ammoniak eine ziemlich starke Absorption in dem Gebiet der kurzen Wellen hat. Doch setzte Warburg nur die integrale Absorption einer Gruppe von Wellen (von 2144 bis 2025 Å.-E.) fest und suchte nicht ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge zu bestimmen. Der Zweck dieser Untersuchung ist es, die Absorptionskoeffizienten von Ammoniak für eine möglichst große Zahl von monochromatischen Linien zu bestimmen.

§ 1. Methode. In dem Gebiet der Ultraviolettphotometrie sind zwei Methoden bekannt: die photographische, die auf die Anwendung des Schwarzschildschen Gesetzes gegründet ist, und die Methode der unmittelbaren Photometrierung, welche auf der gut geprüften Proportionalität zwischen der Photostromstärke und der Intensität des Lichtes beruht[2]). Wir haben die zweite Methode gewählt, weil diese die Möglichkeit gibt, die Konstanz der Lichtquelle fortlaufend zu kontrollieren, was in dem Falle von Funken zwischen Zn-Elektroden, deren wir uns meist bedienten, sehr wichtig ist.

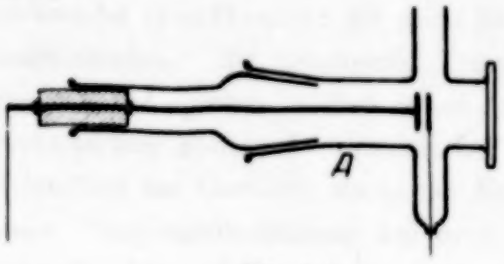


Fig. 1.

§ 2. Apparate. 1. Photozelle. Wir haben ein Glasgefäß von gewöhnlicher Form mit einem Quarzfenster von vorn und einem Schliffe von hinten gebraucht (Fig. 1). Die lichtempfindliche Aluminiumplatte, mit Bernstein isoliert, wird in dem Schliffe befestigt, so daß sie von Zeit zu Zeit herausgenommen und geputzt werden kann. Aluminium wurde anstatt des gewöhnlich gebrauchten Zinks verwendet, weil seine Empfindlichkeit etwas größer (wenigstens für die kürzesten Linien 1990, 1935

[1]) Warburg, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1911, S. 746; siehe auch Regener, ebenda 1904, S. 1228.

[2]) Elster u. Geitel; siehe auch Rosenberg, ZS. f. Phys. **7**, 18, 1921, und Steinke, ebenda **11**, 215, 1922.

und 1858) und seine Ermüdbarkeit bedeutend geringer ist, so daß das Putzen der Platte nur einmal in einigen Tagen notwendig war. Die Photozelle ist mit einer Ölpumpe nach Gaede verbunden, die während der Messungen den Druck auf 0,15 mm konstant hält. Bei solchem Drucke ist die Empfindlichkeit der Photozelle bei passendem beschleunigenden Potential (80 Volt) etwa drei- bis viermal größer als bei einem vollständigen Vakuum, weil dabei die Stoßionisation ausgenutzt wird. Eine Proportionalität zwischen der Photostromstärke und der Intensität des Lichtes in den Grenzen der Änderung der Helligkeit, mit welcher wir es zu tun hatten, besteht ganz sicher, wie aus der Geraden der Fig. 6 zu sehen ist. Die Photozelle wurde an dem Quarzspektrograph so angebracht, daß sie an Stelle der Kassetten gleiten konnte. Ein Schirm mit einem schmalen Spalt (1,5 mm) schnitt aus dem Spektrum die entsprechende monochromatische Linie aus (die Dispersion des Spektrographen war so groß, daß die Entfernung zwischen den einzelnen Linien mindestens 7 mm betrug). Die Lagen der Linien wurden nach den maximalen Ablenkungen des Elektrometers bestimmt und mit Strichen bezeichnet.

2. Elektrometer. Wir bedienten uns eines Quadrantelektrometers mit einem 4 μ dicken Faden und einer sehr kleinen und leichten Aluminiumnadel, so daß es praktisch vollständig aperiodisch war, was für solche Messungen wesentlich notwendig ist. Die Empfindlichkeit betrug 7000 Skt./Volt; die Eichkurve war eine Gerade. Die Schaltung war nach Bronson mit einem großen Rußwiderstand, $10^{10}\,\Omega$[1]), ausgerüstet. Die Empfindlichkeit der ganzen Anordnung war so groß, daß eine monochromatische Linie eine Ablenkung bis etwa 300 Skt. gab. Die zufälligen Intensitätsschwankungen wurden durch einen kleinen Bufferkondensator (Kapazität etwa 100 cm) gemildert.

3. Lichtquelle. Als Lichtquelle kam ein kondensierter Funken zwischen Metallelektroden zur Verwendung (Cd für die Wellenlänge 2195 Å.-E. und größere; Zn für 2144 bis 2025, Al für 1990 bis 1858). Die günstigste Form der Elektroden ist die des Messers, dessen Schneiden nach der optischen Achse des Spektrographen gerichtet sind (Fig. 2). Bei dieser Anordnung ändern die Bahnen des Funkens nur ihre Entfernung von dem Spektrographenspalt, verschieben aber ihre Lage quer zum Spalte nicht. Und diese letztere Verschiebung ist es, die einen

[1]) Andreeff u. Landsberg, Über große Widerstände. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (russisch) 1915.

außerordentlich großen Einfluß auf die optische Aktivität der Funken hat[1]). Es wurde deshalb an dem Kästchen, in welchem sich die Funkenstrecke befand, eine Mikrometerschraube angebracht, mittels deren man die Verschiebung der Funkenstrecke quer zum Spektrographenspalt ausführen konnte, um die günstigste Lage auszusuchen. Diese Verschiebung muß man nach jedem Austausch der Elektroden wiederholen. Die Funkenstrecke wurde durch einen 4-kW-Röntgentransformator betrieben, in dessen Primärkreis man Wechselstrom (von 20 bis 40 Amp.) schickte. Parallel zur Funkenstrecke wurden einige Leidener Flaschen mit je 1000 cm Kapazität eingeschaltet. Bei der Vermehrung der Zahl der Flaschen nimmt die Helligkeit der Funken rasch zu, ihre Konstanz

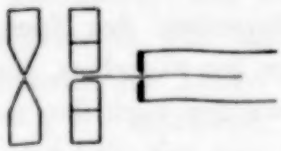


Fig. 2.

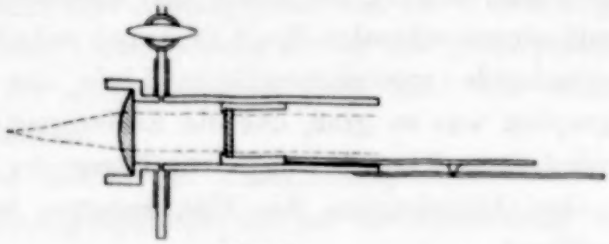


Fig. 3.

(besonders bei Zn-Elektroden) nimmt aber ab. Gewöhnlich wurden für Zn- und Cd-Elektroden eine oder zwei, für Al drei oder vier Flaschen eingeschaltet.

4. Absorptionsgefäß. Das Absorptionsgefäß wurde nach dem Typus desjenigen von Baly angefertigt, um die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von jedem möglichen Einfluß der Konzentration frei zu machen. Es bestand aus zwei ineinander verschiebbaren, gut angeschliffenen Eisenzylindern. Auf die Öffnung des unbeweglichen Zylinders war eine plankonvexe Quarzlinse, auf die des beweglichen eine Quarzplatte gekittet, so daß das Licht als ein paralleles Bündel durch das Gefäß durchdrang. Die Änderung des Abstandes zwischen den beiden Quarzflächen konnte auf einer seitlich angebrachten Messingskale abgelesen werden (Fig. 3). Das Eisengefäß stand mit einem großen Glasreservoir in Verbindung, welches mit Quecksilber gefüllt werden konnte und als ein Gasometer für das Ammoniak–Luft-Gemisch diente. Eine Glasbürette ermöglichte Proben für eine Analyse zu entnehmen, ein Manometer die Konstanz des Druckes zu kontrollieren.

5. Das Schaltungsschema ist aus den Fig. 4 und 5 verständlich.

[1]) Ramsauer, Ann. d. Phys. **45**, 961. 1914.

§ 3. Die Bestimmung der Absorption. Bei gegebener Konzentration wurde für jede Linie eine Reihe von Ablesungen des Elektrometers bei verschiedenen Dicken der absorbierenden Schicht ausgeführt. Bei genügender Konstanz des Funkens sollen die Ablesungen, welche gleichen Schichtdicken entsprechen, zusammenfallen. Auf diese Weise wurde auch die Konstanz des Funkens kontrolliert. Man führte gewöhnlich einige Bestimmungen für fünf bis acht verschiedene Schichtdicken aus. Wenn die Proportionalität zwischen der Photostromstärke und der Intensität des Lichtes sich bewährt, so muß folgende Beziehung gelten:

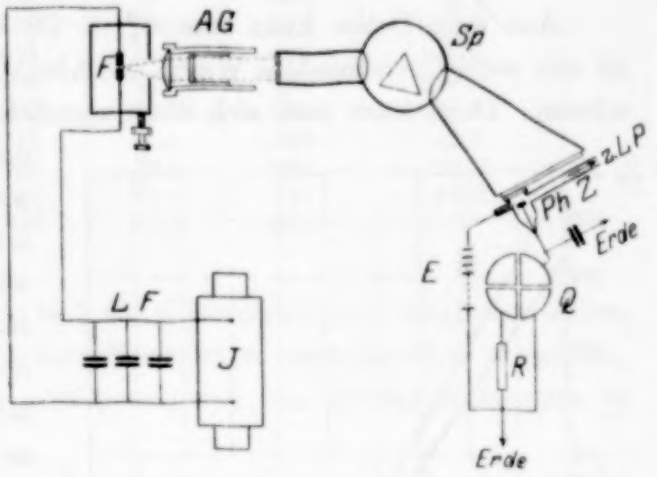


Fig. 4.

$$J = J_0 \cdot e^{-r \cdot d} = k \cdot \alpha,$$

wo J_0 die Intensität des einfallenden Lichtes, r der Absorptionsexponent, d die Dicke der absorbierenden Schicht, α die Ablenkung des Elektrometers, k die Konstante desselben sind.

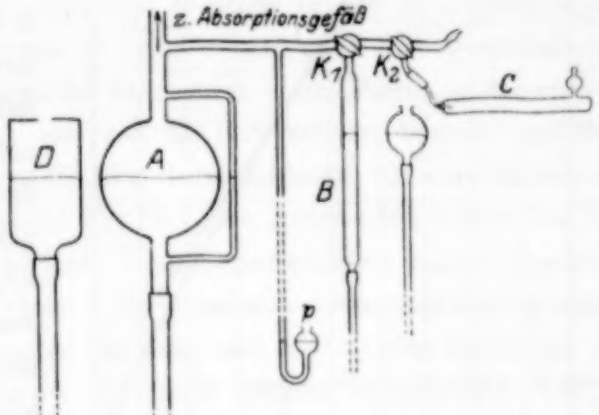


Fig. 5.

Es wird also in unserer Formel kein Gebrauch von dem Beerschen Gesetz, dessen Richtigkeit bestritten werden kann[1]), gemacht.

Wenn die Lichtquelle konstant ist, so haben wir für zwei verschiedene Schichtdicken d_1 und d_2:

$$J_1 = J_0 e^{-r d_1} = k \cdot \alpha_1$$
$$J_2 = J_0 e^{-r d_2} = k \cdot \alpha_2$$

[1]) K. Ångström, Ann. d. Phys. **6**, 163, 1901; E. v. Bahr, ebenda **29**, 780, 1909; E. v. Bahr, ebenda **33**, 585, 1910; Warburg, Berl. Ber. 1915, S. 230.

also

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = e^{r(d_2 - d_1)}$$

oder

$$r = \frac{\log \alpha_1 - \log \alpha_2}{d_2 - d_1} \cdot \frac{1}{\log e}.$$

Aus acht Daten kann man $C_8^2 = 28$ Kombinationen bilden, denen 28 nur wenig verschiedene Werte des Absorptionsexponenten entsprechen müssen. Doch kann man sich diese ziemlich ermüdende Rechnung durch eine graphische Ausgleichung auf halblogarithmischem Papier ersparen. Damit vermeiden wir nicht nur 28 einzelne Berechnungen, sondern bekommen noch die Möglichkeit, eine Beobachtung mit Hilfe einer anderen zu korrigieren und uns mit einem Blicke zu überzeugen, ob der Absorptionsexponent r konstant bleibt. Wenn dieses der Fall ist, müssen alle Punkte auf einer Geraden liegen; die zufälligen Abweichungen zeigen die Ungenauigkeit der Beobachtungen; dagegen würden systematische Abweichungen von der Geraden die systematische Änderung der Helligkeit oder die Abwesenheit der Proportionalität zwischen der Stromstärke und der Intensität des Lichtes beweisen. Die Konstanz der Lichtquelle wurde aber schon bestätigt. Folglich gibt die Konstanz von r den unmittelbaren Beweis der Proportionalität zwischen J und α. Tabelle 1, die ein Protokoll einer Beobachtungsreihe darstellt, und Fig. 6 können die Bedingungen illustrieren, unter welchen wir gearbeitet haben.

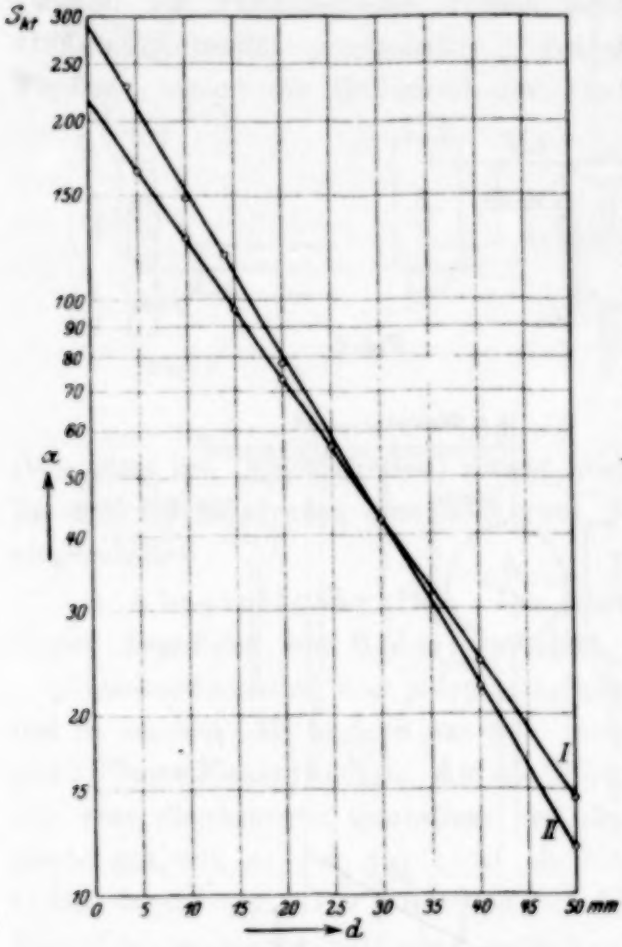


Fig. 6.

Für jede Linie wurde der Absorptionskoeffizient bei gegebener Konzentration zwei- oder dreimal für verschiedene Anfangsintensitäten J_0 bestimmt. Solche Beobachtungen wurden für verschiedene Konzentrationen

Tabelle 1.

d mm	n Skalenteile				
	I	II	III	IV	n (Mittelwert)
∞	300	—	—	300	0
2	—	535	528	525	229,0
5	445	452	448	449	148,5
7	417	420	417	421	119,0
10	380	379	382	378	78,2
15	342	341	345	342	42,5
20	321	320	324	324	22,2
25	311,5	312	313	312	12,0
∞	300	300	300	300	0

ausgeführt. Und zwar änderte sich die Konzentration in möglichst weiten Grenzen, mit fast undurchsichtigen Mischungen beginnend bis zu solchen, deren Absorption nicht mehr groß genug war, um genaue Messungen zu gestatten.

§ 4. Bestimmung der Konzentration. Zur Darstellung des Ammoniaks erhitzten wir NH_4Cl und CaO; das entweichende Gas wurde durch ein mit CaO-Stückchen gefülltes U-Rohr in das Absorptionsgefäß geleitet. Mittels der Glasbürette B konnte man nach dem gewöhnlichen Verfahren der Gasanalyse Proben der Ammoniak–Luft-Mischung entnehmen. Diese Proben wurden durch ein mit 25 cm³ reinem Wasser gefülltes Gefäß C ganz langsam und regelmäßig durchgeblasen, um das Ammoniak vollständig zu absorbieren (siehe Fig. 5). Die gebrauchte Form des Gefäßes C sicherte bei ganz kleinen Druckunterschieden einen genügend langen Weg des Gases im Wasser. Die erhaltene Ammoniaklösung wurde mit dem Nesslerschen Reagens versetzt und mittels des Spektrophotometers nach König-Martens mit einer ebenso behandelten NH_4Cl-Lösung von bekannter Konzentration verglichen. Die Konzentration wurde nach der Formel

$$c_x = \frac{c_0 \cdot v_0}{v_x} \cdot \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_0 - \lg \operatorname{tg} \alpha_x}{\lg \operatorname{tg} \alpha_0 - \lg \operatorname{tg} \alpha_n}$$

berechnet. Hier bedeutet c_x die gesuchte Konzentration, v_x das Volumen der entnommenen Gasprobe, v_0 das Volumen des Wassers im Gefäß C, α_0, α_n, α_x die an dem Spektrophotometer abgelesenen Winkel, die der Nullstellung bzw. der Einstellung im Falle der Musterlösung und der untersuchten Lösung entsprechen. Jede Konzentrationsbestimmung wurde mehrmals bei verschiedenen v_x-Werten wiederholt und ein Mittelwert genommen.

Tabelle 2.

λ in Å.-E.	x	Zahl der verschiedenen Konzentrationen	Grenze der Konzentration	
			in g-Mol./Liter . 10^5	in Proz. im Verhältnis zu Luft
2195	23,5	4	510—230	7,2 —3,3
2144	105,3 ± 1,2	15	510— 49	7,2 —0,7
2100	292,7 ± 3,1	14	222— 18,5	3,1 —0,26
2062	632,0 ± 7,8	16	222— 15,1	3,1 —0,21
2025	1180,0 ± 14,0	18	96— 8,5	1,4 —0,12
1990	1586,0 ± 17,0	12	52— 2,8	0,74—0,04
1935	7200,0 ± 170,0	11	18— 2,8	0,26—0,04
1858	3160,0 ± 80,0	7	52— 5,0	0,74—0,07

§ 5. Resultate. Wenn $r = cx$ ist, wo c die Konzentration und x den Absorptionskoeffizient bezeichnet, so kann man x für beliebige c-Werte ausrechnen. Aus unseren Messungen folgt, daß bei Veränderung von c sich kein systematischer Gang zeigt. Es ist also in den untersuchten Konzentrationsgrenzen für Ammoniak in Gemischen mit trockener Luft unter einem gemeinsamen Drucke von etwa 1 Atm. das Beersche Gesetz gültig. In der Tabelle 2 sind die Resultate der Messungen wiedergegeben.

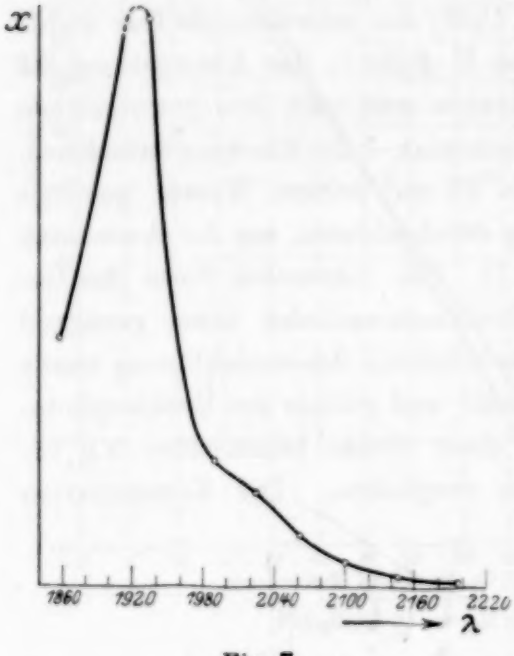


Fig. 7.

Hier bedeutet x den Wert des Absorptionskoeffizienten, wenn die Konzentration c in g-Mol./Liter und die Schichtdicke d in Zentimetern ausgedrückt sind.

Die Linie 2195 bietet geringeres Interesse und wurde nicht besonders sorgfältig ausgemessen.

Die Linien 1935 und 1858 sind sehr schwer zu messen, und die Genauigkeit dieser Messungen ist etwas geringer als für die anderen Linien.

Die Fig. 7 zeigt nur den allgemeinen Gang der Absorptionskurve. Es ist zweifellos, daß der wahre Aufbau der Bande viel komplizierter ist; man kann es nach der Fig. 8 beurteilen, welche die photographische Aufnahme der äußersten Linien durch verschiedene Schichten eines sehr schwachen Ammoniak–Luft-Gemisches darstellt. Diese Aufnahme wurde mit gewöhnlichen Platten, welche mit Paraffinöl nach dem Verfahren

von Duclaux und Jantet[1]) sensibilisiert wurden, ausgeführt. Auch aus der Reproduktion ist leicht zu sehen, daß in den zwei einander sehr nahe liegenden Linien 1854 und 1862 (dasselbe gilt für die Linien 1935 und 1930) die kürzere merklich weniger absorbiert wird. (Die Messungen mit der Photozelle geben nur einen Mittelwert, weil man in diesem Gebiet mit einem ziemlich breiten Spektrographenspalt arbeiten muß.) Außerdem kann man auch die schmalen Banden der sehr starken Absorption

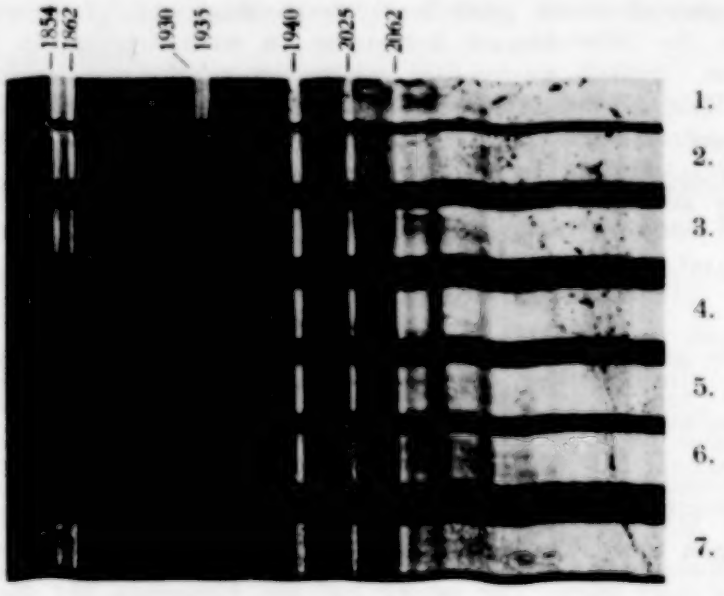


Fig. 8. Die Aufnahmen 1 und 7 wurden durch eine Schicht von etwa 2 mm, die Aufnahmen 2, 3, 4, 5, 6 durch die Schichten 5, 15, 25, 35, 45 mm ausgeführt.

neben den 2025- und 2065-Linien sehen. Es wäre wünschenswert, diese Aufnahme mit einer Lichtquelle, die ein kontinuierliches Spektrum gibt, durchzuführen. Aber die Herstellung einer solchen Lichtquelle für dies äußerste Ultraviolett ist sehr schwierig.

Diese Untersuchung wurde in dem physikalischen Laboratorium des Moskauer wissenschaftlichen Instituts ausgeführt. Wir sind dem Direktor des Laboratoriums, Herrn Akadem. Lasareff, für die Überlassung der Institutsmittel zum besten Dank verpflichtet.

Moskau, Dezember 1924.

[1]) Duclaux et Jantet, Journ. de phys. **2**, 156, 1921.

Mathematisch-statistische Untersuchungen über die Subelektronen. I[1]).

Von **Herbert Daecke** in Hamburg.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1925.)

Es wird zunächst durch Zitate aus der einschlägigen Literatur gezeigt, daß der Streit um die Subelektronen keineswegs in einer bestimmten Richtung entschieden ist. Deshalb werden drei voneinander unabhängige Serien von Ladungsbeobachtungen, die den Wert des elektrischen Elementarquantums e unterschreiten, mit mathematisch-statistischen Methoden überprüft. Resultat: Die Annahme, daß sich die Subelektronen in der Form $m/n \,.\, e$ darstellen lassen, wo der Nenner n nicht allzu groß und $m < n$ ist, besitzt größere Wahrscheinlichkeit als jede andere Annahme.

§ 1. Einleitung. Die Diskrepanz zwischen den Resultaten von Ehrenhaft und Millikan ist heute allerdings insoweit behoben, als eigentlich alle Physiker, die bis zu einem genügend kleinen Radius herabgingen, Ladungen erhielten, die den Wert $e = 4{,}77 \,.\, 10^{-10}$ elst. E. wesentlich unterschritten. Nur darin besteht der Unterschied, daß die eine Gruppe die Subelektronen für reell hält, während die andere glaubt, daß die Unterschreitungen des Elementarquantums aus verschiedenen Gründen nur vorgetäuscht seien. In bezug auf die Ursachen für die scheinbaren Unterschreitungen gehen aber die Meinungen weit auseinander.

Silvey[2]), ein Mitarbeiter Millikans, sieht die Teilchen, die kleinere Ladungen als e zeigen, als unreines Quecksilber oder als Staubpartikelchen an und glaubt, sie für die nachfolgende Berechnung einfach ausschließen zu dürfen. Er beobachtet aber — interessant genug — gerade im Unterschreitungsgebiet auch Quanten, ebenso wie später König[3]) und Radel[4]) dort nicht nur doppelte, sondern sogar drei- und vierfache Ladungen feststellen[5]).

Diese beiden Physiker, deren Resultate nachher mit mathematisch-statistischen Methoden behandelt werden, glauben eine von E. Regener[6])

[1]) Diese Abhandlung ist eine ausführliche und teilweise erweiterte Darstellung des auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Innsbruck 1924 gehaltenen Vortrages. Vgl. Phys. ZS. **25**, 624—631, 1924.

[2]) O. W. Silvey, Phys. Rev. **7**, 87—105, 1916, besonders S. 102. Vgl. übrigens auch Y. Ishida, Phys. Rev. **21**, 561, 1923.

[3]) M. König, ZS. f. Phys. **11**, 253—259, 1922.

[4]) E. Fadel, ZS. f. Phys. **3**, 63—88, 1920.

[5]) Siehe z. B. das Teilchen Nr. 15 in CO_2 bei M. König, l. c., S. 258.

[6]) E. Regener, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1920, S. 632—641.

ausgesprochene Hypothese (Ursache für die Ladungsunterschreitungen sind absorbierte Gasschichten um die Teilchen herum) bestätigt zu haben. Nach einer neuerdings von E. Wasser[1]) erschienenen Arbeit ist aber die von M. König angeführte — meiner Meinung nach zum Beweis auch an sich nicht ausreichende — Tatsache unrichtig.

Bemerkenswert ist ferner die entschiedene Zurückweisung der Regenerschen Annahmen sowohl von seiten eines Schülers von Ehrenhaft, Th. Sexls[2]), als auch durch R. Bär[3]), der mit sehr triftigen Gründen argumentiert.

Da aber auch Bär nicht die Realität seiner beobachteten Subelektronen zugeben will, macht er die veränderte Dichte der Teilchen dafür verantwortlich, obgleich ihm diese Annahme selber etwas unglaubwürdig zu sein scheint. Er erklärt sich die abnorm kleine Dichte der Edelmetallteilchen durch „schwammartige Struktur oder fetzenförmige Gestalt" derselben.

Bär erfährt mit seiner Annahme jedoch ebenfalls eine scharfe Ablehnung von verschiedenen Seiten. Wiederum nicht nur von seiten Ehrenhafts[4]), sondern auch durch L. Schiller[5]), der „sich zum Teil den Gründen Ehrenhafts, vor allem der Unwahrscheinlichkeit der Dichte von Platinkügelchen bzw. -schwämmen bis herunter zu 0,2, nicht verschließen kann". Außerdem pflichtet Schiller dem sehr einleuchtenden Ehrenhaftschen Einwand bei, daß es unmöglich ist, diese abnormen Dichten durch fetzenförmige Gestalt der Partikeln zu deuten, während Bär doch diese Dichten mit einem Widerstandsgesetz berechnet hat, dem als wesentliche Voraussetzung gerade die Kugelgestalt der Partikelchen zugrunde liegt. Schiller hält überhaupt alle derartigen Schlüsse (Annahmen von Regener und Bär) für recht unsicher und versucht dann seinerseits die Ladungsunterschreitungen lediglich durch Abweichung von der Kugelgestalt zu erklären, ohne daß man starke Dichteunterschreitungen hinzunehmen muß.

Es ist wohl der Beweis erbracht, daß von einer klaren, eindeutigen Lage bei der Frage der Subelektronen nicht die Rede sein kann, und es erscheint deshalb berechtigt, den ganzen Tatsachenkomplex, ohne mit einem Vorurteil für diese oder jene Erklärungsweise belastet zu sein,

---

[1]) E. Wasser, ZS. f. Phys. **27**, 226—236, 1924, insbesondere S. 231 f.
[2]) Th. Sexl, ZS. f. Phys. **16**, 39—41, 1923.
[3]) R. Bär, Ann. d. Phys. **67**, 157—200, 1922.
[4]) F. Ehrenhaft, Naturw. **10**, 980, 1922.
[5]) L. Schiller, ZS. f. Phys. **14**, 6—13, 1923.

einmal mit anderen als rein physikalischen, nämlich mit mathematisch-statistischen Methoden zu überprüfen.

§ 2. Die mathematischen Hilfsmittel der Arbeit. In früheren Arbeiten pflegte man, wenn eine Reihe von Ladungsbeobachtungen vorlag, nach der hypothetischen Grundladung zu fragen, von der die beobachteten Ladungen ganzzahlige Vielfache sein sollten. Die Antwort aber hatte immer etwas Ungewisses an sich, weil man letzten Endes zweifelhaft sein konnte, ob drei Ladungen sich z. B. wie 1:2:3 verhielten oder in einem Verhältnis mit größeren Zahlen, wie z. B. 10:19:31 stünden.

Ich habe dieselbe oder vielmehr eine ähnliche, erweiterte Frage für verschiedene Serien von Subelektronen, die alle den Wert $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. E. wesentlich unterschreiten, gestellt und glaube, bei der Formulierung und Beantwortung meiner Frage die oben erwähnte Unsicherheit wirklich ausgeschaltet zu haben.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Ladungswerte, die M. König[1]) an Quecksilberteilchen in Luft beobachtete.

Tabelle 1.

a) $\varepsilon \cdot 10^{10}$	b) $\varepsilon \cdot 10^{10}$	a) $\varepsilon \cdot 10^{10}$	b) $\varepsilon \cdot 10^{10}$	a) $\varepsilon \cdot 10^{10}$	b) $\varepsilon \cdot 10^{10}$	a) $\varepsilon \cdot 10^{10}$	b) $\varepsilon \cdot 10^{10}$
4,56	—	4,56	—	4,09	—	3,98	—
4,33	8,83	4,37	—	4,55	—	4,49	8,81
4,46	8,82	4,07	—	4,40	—	3,04	—
4,81	8,90	4,53	—	4,25	—		
4,76	9,35	3,99	7,90	4,34	—		

Teilchennummer	Radius $a \cdot 10^5$ cm	Ladung $\varepsilon \cdot 10^{10}$ elst. E.	Teilchennummer	Radius $a \cdot 10^5$ cm	Ladung $\varepsilon \cdot 10^{10}$ elst. E.
4 e	1,173	3,78	12 a	0,815	0,73
f	—	7,36	b	—	1,48
7	1,161	3,53	2 a	0,780	1,01
20	1,073	3,94	b	—	2,03
23	1,043	2,78	22	0,675	0,541
5 a	1,014	2,06	15 a	0,652	0,49
b	—	4,03	b	—	0,95
19 a	0,940	1,86	14 a	0,553	0,60
b	—	3,59	b	—	1,20
11 a	0,909	0,80	17 a	0,451	0,55
b	—	1,62	b	—	1,13
16 a	0,832	1,10			
b	—	2,23			

[1]) M. König, l. c.

In der zweiten Hälfte der Tabelle 1 stehen die Ladungen, die vom Radius $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm ab auftreten und weit unter $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. E. heruntersinken. Diese werden für die folgende Untersuchung verwendet.

Ich stelle nun zunächst folgende Frage: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese 24 Ladungswerte nur durch Fehlerstreuung verdeckte ganzzahlige Vielfache einer bestimmten Grundladung, z. B. von $\varepsilon = 0{,}50 \cdot 10^{-10}$ elst. E. sind? Diese Frage kann sehr gut beantwortet werden mit der zyklischen Fehlertheorie, die R. v. Mises[1]) 1918 veröffentlicht hat. Da dort eine ausführliche Darstellung vorliegt, sei auf diese Arbeit verwiesen und hier nur das für die Untersuchung nötige Formelrüstzeug zusammengestellt. Nach v. Mises wird die Zahlenlinie mit den beobachteten Werten $\xi_1 \ldots \xi_n$ auf einen Kreis mit dem Umfang U aufgerollt [im obigen Beispiel 0,50][2]). Auf den Kreis mit dem Umfang 2π bezogen, ergibt sich in Gradzahlen:

$$\xi_k^0 = \frac{360}{U} \cdot \xi_k. \tag{1}$$

Damit die Schwerpunktskoordinaten der Beobachtungen als

$$x = \frac{1}{n} \sum_1^n \cos \xi_k^0, \quad y = \frac{1}{n} \sum_1^n \sin \xi_k^0. \tag{2}$$

Die Entfernung des Schwerpunktes vom Nullpunkt wird

$$a = \sqrt{x^2 + y^2}. \tag{3}$$

der Tangens des Neigungswinkels des Schwerpunktsradius

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{y}{x}. \tag{4}$$

Sind diese Größen berechnet, so bekommt man in

$$K = 2\pi C(kna) \cdot e^{kna \cdot \cos \alpha} \tag{5}$$

oder für große kn in

$$K \sim \sqrt{2\pi \cdot kna} \cdot e^{kna(\cos \alpha - 1)} \tag{5a}$$

ein Kriterium für die Ganzzahligkeit der Beobachtungen $\xi_1 \ldots \xi_n$ in bezug auf den Grundwert U. Je mehr K den Wert 1 übersteigt, um so mehr hat die Annahme der Ganzzahligkeit etwas für sich; ist $K < 1$, so ist sie zu verwerfen. Ist K gerade gleich 1, so hat jede andere Annahme ebensoviel für sich.

[1]) R. v. Mises, Phys. ZS. **19**, 490—500, 1918.

[2]) Alle vorkommenden Ladungen sind also fortan, soweit nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt ist, mit 10^{10} multipliziert.

Zur Berechnung von k und $C(knu)$ (die Bedeutung dieser Ausdrücke siehe bei v. Mises) ist stets — einer einheitlichen Durchführung wegen — die Tabelle 3 auf S. 494 der v. Misesschen Arbeit benutzt.

Die beiden anderen Kriterien der Ganzzahligkeit, die v. Mises noch entwickelt, werden in dieser Untersuchung nicht verwendet, da es hier — wie aus den späteren Darlegungen hervorgehen wird — vor allem auf die relative Größe von K in bezug auf zwei verschiedene ε, nicht so sehr auf seinen absoluten Wert ankommt. Bisher — und so ist es auch bei v. Mises — wurde danach gefragt, wie groß bei einer vorliegenden Beobachtungsreihe das Ganzzahligkeitskriterium K für einen bestimmten Wert $\varepsilon \cdot 10^{10}$ ist. Einen tieferen Einblick in die Verhältnisse würde man jedoch bekommen, wenn man die Frage beantwortet hätte, bei welchen $\varepsilon \cdot 10^{10}$ die Größe K für die Beobachtungen im Unterschreitungsgebiet, wie sie bei König und Radel offenbar vorliegen, einen maximalen Wert erreicht. Es wäre doch sehr merkwürdig, wenn sich bei mehreren Forschern, die unabhängig voneinander gearbeitet haben, derselbe Wert $\varepsilon_1 \cdot 10^{10}$ mit dieser Eigenschaft des Maximums für K ergeben würde.

Um das festzustellen, bietet sich folgender Weg dar. Liegt wie oben im Falle König eine Reihe von Ladungsbeobachtungen vor, so läßt sich durch eine sehr einfache Rechnung für jedes $\varepsilon \cdot 10^{10}$ die Reihe der Bogenlängen auf dem entsprechenden Kreise finden. Man bestimmt eben nur die Differenzen der Beobachtungen gegen die Vielfachen dieses Wertes $\varepsilon \cdot 10^{10}$. Diese für die Berechnung von K sowieso notwendige Rechnung gestattet nun aber schon eine genügend gute Orientierung über die ungefähre Lage der Maxima von K, die die endgültige, verhältnismäßig umständliche Bestimmung von K auf wenige $\varepsilon \cdot 10^{10}$ beschränkt.

Hat man die Beobachtungen auf dem Kreise mit dem Umfang $\varepsilon \cdot 10^{10}$ aufgerollt, so ist augenscheinlich, daß K um so größer wird, die Annahme der Ganzzahligkeit für den Wert $\varepsilon \cdot 10^{10}$ also eine um so größere Wahrscheinlichkeit gewinnt, je mehr sich die Beobachtungen um den Nullpunkt häufen, d. h. im ersten und vierten Quadranten liegen. Denn um so kleiner wird α, um so größer a; durch beides wird aber K größer. Bezeichnet also z_i die Anzahl der Punkte im i.ten Quadranten, so wird der Quotient

$$Q = \frac{z_1 + z_4}{z_2 + z_3} \tag{6}$$

in gewisser Annäherung dem Werte von K parallel gehen. Ist $Q = 1$, d. h. die Anzahl der Punkte im zweiten und dritten Quadranten gleich der im ersten und vierten Quadranten, so liegt eine ungefähre Gleichverteilung vor; also wird auch K in diesem Falle um 1 herumliegen. Ist $Q \lesseqgtr 1$, so wird auch in ähnlicher Weise $K \lesseqgtr 1$ sein.

Bei gleichen Werten von Q für zwei verschiedene ε kann zur weiteren Beurteilung der Quotient

$$Q_1 = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_3 + \varepsilon_4} \tag{7}$$

herangezogen werden, der — wieder natürlich nur in einer gewissen Annäherung; mehr ist zur ersten Orientierung ja auch gar nicht nötig — ein Maß für die Abweichung des Schwerpunktsradius von der Nullage gibt. Ist Q_1 in dem einen Falle stärker von 1 verschieden als im anderen, so bedeutet das einen größeren Winkel α, der wiederum K verkleinert. Der große Nutzen von Q und Q_1 wird sich in den §§ 4 bis 6 deutlich zeigen.

Die Berechtigung, die zyklische Fehlertheorie auf eine bestimmte Beobachtungsreihe anzuwenden, ergibt sich — wie in der Gaußschen Fehlertheorie — durch den Vergleich des theoretischen Fehlerintegrals

$$\Psi(x, k) = 2\int_0^x \psi(x, k)\, dx = 2\,C(k)\int_0^x e^{k\cos x}\, dx\ ^1), \tag{8}$$

wo

$$\psi(x, k) = \frac{1}{2\pi J_0(ki)}\, e^{k\cos x} \tag{9}$$

das von v. Mises zugrunde gelegte Fehlerverteilungsgesetz ist, mit der der wirklichen Fehlerverteilung entsprechenden Summenfunktion

$$S(x, k) = 2\sum \psi(x, k)\,\Delta x = 2\,C(k)\sum e^{k\cos x}\,\Delta x. \tag{10}$$

die durch eine treppenförmige Kurve graphisch dargestellt wird.

Neben der zyklischen Fehlertheorie wird auch gelegentlich die lineare mit herangezogen werden, teils um zu zeigen, daß sich damit dieselben Resultate wie mit der zyklischen ergeben, teils um selbständig

[1]) Der Wert des Fehlerintegrals ist für einige k und einige x in der Tabelle 7 in der v. Misesschen Arbeit angegeben.

ein Problem damit zu behandeln. Hier sei das Formelrüstzeug für die §§ 4 bis 6 zusammengestellt.

Beobachtungen	$g_1 \cdots g_n$.	
arithmetisches Mittel	$g_0 = \frac{[g]}{n}$,	(11)
scheinbare Fehler	$\lambda_i = -g_i + g_0$, wo $[\lambda] = 0$,	(12)
mittlerer Fehler	$\mu = \sqrt{\frac{[\lambda\lambda]}{n-1}}$,	(13)
mittlerer Fehler des arithmetischen Mittels	$\mu_x = \frac{\mu}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{[\lambda\lambda]}{n(n-1)}}$,	(14)
Resultat der Ausgleichung . .	$g_0 \pm \mu_x$.	(15)

§ 3. Die Auswahl des zu untersuchenden physikalischen Beobachtungsmaterials. Unerläßlich ist bei jeder mathematisch-statistischen Untersuchung eine sorgfältige Auswahl des zu verarbeitenden Materials. Da die Verhältnisse bei den Unterschreitungen des Elementarquantums erforscht werden sollen, muß sich die Auswahl auf Versuchsreihen an solchen Substanzen beschränken, bei denen stets Unterschreitungen festgestellt wurden. Dabei fallen zunächst das Öl und das Paraffin fort, bei denen fast immer die beobachteten Ladungen um $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. E. oder ganzzahlige Vielfache dieses Wertes herumlagen.

Substanzen, an denen häufig Unterschreitungen beobachtet wurden, sofern man die Ladungen nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetz berechnete, sind Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Kupfer, Schwefel, Selen. Von diesen werden weiter noch die letzten drei ausgeschaltet, weil sie nur wenig verwendet wurden und nicht denselben Anspruch auf möglichst vollständige chemische Definiertheit und Stabilität machen können wie die chemisch sehr stabilen Edelmetalle [1]).

Noch aus einem anderen Grunde sind die letzteren, besonders Quecksilber, die geeigneten Objekte. Ihr außerordentlich starkes Reflexionsvermögen erlaubt es, sie noch in einer Größenordnung sichtbar zu machen, in der andere Substanzen (Öl, Glycerin, Wasser) optisch überhaupt nicht mehr wahrzunehmen sind [1]).

Von den Edelmetallen werden weiter Silber, Gold und Platin ausgeschieden. Stellt man die kleinen Silber-, Gold- und Platinteilchen

[1]) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **123** [2a], 62, 1914.

Tabelle 2.

$\varepsilon \cdot 10^{10}$	Verteilung über die Quadranten				$Q = \frac{z_1 + z_4}{z_2 + z_3}$	K	a	α
	z_1	z_2	z_3	z_4				
0,20	8	5	7	4	1,000	—	—	—
0,23	9	7	4	4	1,182	—	—	—
0,2385	6	4	7	7	1,182	—	—	—
0,24	5	7	9	3	0,500	—	—	—
0,25	10	6	1	7	2,429	0,90	0,284	+ 54,15°
0,251	10	6	2	6	2,000	1,62	0,303	+ 41,60°
*0,2527 (0,251)	8	5	2	9	2,429	4,80	0,314	+ 16,89°
0,255	5	6	3	10	1,667	3,92	0,270	— 19,77°
0,257	5	5	7	7	1,000	1,57	0,186	— 51,13°
0,26	7	4	7	6	1,182	1,00	0,051	— 76,28°
0,265	7	6	5	6	1,182	—	—	—
0,27	8	6	5	5	1,182	—	—	—
0,28	4	7	5	8	1,000	—	—	—
0,30	5	6	5	8	1,182	—	—	—
0,31	6	3	10	5	0,846	—	—	—
0,32	5	6	8	5	0,714	—	—	—
0,34	5	6	7	6	0,846	—	—	—
0,35	6	7	6	5	0,846	—	—	—
0,36	8	5	7	4	1,000	—	—	—
0,367	6	6	7	5	0,846	—	—	—
0,37	7	5	8	4	0,846	—	—	—
0,38	2	12	3	7	0,600	—	—	—
0,39	8	6	4	6	1,400	—	—	—
0,3975	8	3	7	6	1,400	—	—	—
0,40	7	6	5	6	1,182	—	—	—
0,41	3	6	5	10	1,182	—	—	—
0,42	2	9	8	5	0,412	—	—	—
0,43	6	9	4	5	0,846	—	—	—
0,44	9	5	8	2	0,846	—	—	—
0,45	7	5	6	6	1,182	—	—	—
0,46	10	5	6	3	1,182	—	—	—
0,47	7	7	8	2	0,600	—	—	—
0,48	8	9	3	4	1,000	—	—	—
0,49	13	5	4	2	1,667	—	—	—
0,50	11	4	5	4	1,667	2,21	0,264	+ 38,60°
0,51	8	6	3	7	1,667	2,74	0,242	+ 31,51°
0,52	7	5	4	8	1,667	4,20	0,258	+ 17,14°
*0,5242 (0,53)	8	4	5	7	1,667	4,61	0,253	+ 8,50°
0,5276	8	4	4	8	2,000	4,32	0,241	+ 1,78°
0,53	9	3	4	8	2,429	4,12	0,228	— 2,55°
0,5325	9	4	4	7	2,000	—	—	—
0,535	10	4	3	7	2,429	—	—	—
0,54	10	5	4	5	1,667	2,70	0,166	— 6,32
0,60	4	6	7	7	0,846	—	—	—
0,65	6	7	4	7	1,182	0,99	0,021	+ 97,75°
0,66	8	5	5	6	1,400	1,28	0,078	+ 10,25°
0,67	7	5	5	7	1,400	1,87	0,129	— 20,50°
*0,67256 (0,68)	7	4	5	8	1,667	1,96	0,139	— 26,90°
0,68	6	5	5	8	1,400	1,75	0,156	— 44,06°
0,6814	6	5	5	8	1,400	1,67	0,158	— 47,06°
0,69	7	4	7	6	1,182	1,24	0,158	— 62,53°
0,70	6	4	7	7	1,182	1,03	0,142	— 73,51°

Fortsetzung von Tabelle 2.

$\varepsilon \cdot 10^{10}$	Verteilung über die Quadranten				$Q = \frac{z_1 + z_4}{z_2 + z_3}$	K	a	a
	z_1	z_2	z_3	z_4				
0,71	5	5	7	7	1,000	—	—	—
0,75	3	6	9	6	0,600	—	—	—
0,79	4	6	8	6	0,714	—	—	—
0,795	4	7	7	6	0,714	—	—	—
0,80	5	8	7	4	0,600	—	—	—
0,90	7	7	5	5	1,000	—	—	—
0,92	10	4	5	5	1,667	1,71	0,130	+ 34,58°
0,93	9	3	6	6	1,667	1,92	$0{,}127_5$	+ 12,37°
0,94	8	3	6	7	1,667	1,94	$0{,}127_2$	— 7,56°
0,95	8	2	8	6	1,400	1,80	$0{,}127_3$	— 24,89°
0,96	8	1	9	6	1,400	—	—	—
1,00	8	3	7	6	1,400	—	—	—
1,10	5	7	8	4	0,600	—	—	—
1,18	4	8	6	6	0,714	—	—	—
1,20	4	8	5	7	0,846	—	—	—
1,30	5	5	8	6	0,846	—	—	—
1,40	2	8	8	6	0,500	—	—	—
1,50	2	10	7	5	0,412	—	—	—
1,60	4	11	8	1	0,263	—	—	—
1,70	6	10	6	2	0,500	—	—	—
1,80	8	6	6	4	1,000	—	—	—
1,90	5	8	4	7	1,000	—	—	—
2,00	5	7	6	6	0,846	—	—	—
2,10	2	8	7	7	0,600	—	—	—
2,20	4	8	7	5	0,600	—	—	—
2,30	5	7	7	5	0,714	—	—	—
2,40	6	9	5	4	0,714	—	—	—
2,50	5	9	6	4	0,600	—	—	—
2,60	5	10	5	4	0,600	—	—	—
2,70	5	12	4	3	0,500	—	—	—
2,80	4	12	6	2	0,333	—	—	—
2,90	6	10	6	2	0,500	—	—	—
3,00	7	11	5	1	0,500	—	—	—
3,10	8	10	5	1	0,600	—	—	—
3,20	10	8	5	1	0,846	—	—	—
3,30	12	7	4	1	1,182	—	—	—
3,40	12	7	4	1	1,182	—	—	—
3,50	12	7	4	1	1,182	—	—	—
3,60	10	7	4	3	1,182	—	—	—
3,70	9	7	4	4	1,182	—	—	—
3,80	9	7	4	4	1,182	—	—	—
3,90	9	7	4	4	1,182	—	—	—
4,00	8	7	4	5	1,182	—	—	—
4,10	8	7	3	6	1,400	—	—	—
4,20	8	8	2	6	1,400	—	—	—
4,30	8	8	3	5	1,182	—	—	—
4,40	9	7	3	5	1,400	—	—	—
4,50	9	8	2	5	1,400	—	—	—
4,60	10	7	2	5	1,667	—	—	—
4,70	10	7	2	5	1,667	—	—	—
4,80	11	6	4	3	1,400	—	—	—
4,90	11	6	4	3	1,400	—	—	—
5,00	11	7	3	3	1,400	—	—	—

durch Überspringen des Funkens im elektrischen Lichtbogen her, so könnte man der Annahme einer dadurch (etwa durch „Zerreißen") bedingten fetzenförmigen Gestalt — wie Bär sie macht — einen gewissen Glauben schenken. Beim Quecksilber — soweit es durch Verdampfen hergestellt ist — bezweifelt wohl niemand die Kugelgestalt. Erinnert sei an den Beweis der Kugelgestalt durch die ultramikroskopischen Bilder und die Mikrophotographien Ehrenhafts[1]), an die Erwiderung von Th. Sexl[2]) auf die Einwände von L. Schiller und an die neuerdings erschienenen Überlegungen und Mikrophotographien E. Wassers[3]).

Beim Quecksilber kann man also sicher sein, die geringste Zahl von Fehlerquellen mit in die Untersuchung hineinzunehmen. Von den zahlreichen Arbeiten mit Quecksilber werden die von M. König[4]) und E. Radel[5]) ausgewählt, weil sie in Hinsicht auf das Ziel der Untersuchung folgenden Vorzug bieten. Bei ihnen kann man einen bestimmten Radius angeben, von dem ab alle Ladungen unter $4{,}0 \cdot 10^{-10}$ elst. E. liegen (die wenigen Ausnahmen weichen erheblich von 4,77 ab). Dieser Grenzradius wird als natürlich gegebenes Einteilungs- und Auswahlprinzip zugrunde gelegt. Die große Bedeutung dieses Schrittes, für das statistische Material Ladungen zu vermeiden, die um $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. E. herum schwanken, wird erst voll bei der Diskussion der erhaltenen Resultate in §§ 4 bis 6 ermessen werden können.

§ 4. Die Beobachtungen von König an Quecksilber in Luft. Verwendet werden die 24 Ladungen aus der zweiten Hälfte der Tabelle 1. Nach der Vorschrift des § 2 werden diese 24 Ladungswerte auf Kreisen aufgerollt, die den jeweiligen Umfang $\varepsilon \cdot 10^{10}$ haben, wobei dieser zunächst etwa von 0,10 zu 0,10 variiert wird. Jedesmal wird z_1 bis z_4 und der Quotient

$$Q = \frac{z_1 + z_4}{z_2 + z_3}$$

bestimmt. Dabei findet man, besonders von 0,40 an nach oben, schon in großen Umrissen die Stellen, an denen Q bzw. K ein Maximum werden. Bei genauerer Untersuchung dieser Stellen ergibt sich das Bild, das Tabelle 2 liefert und durch Fig. 1 anschaulich dargestellt wird.

Zu Tabelle 2 muß noch folgendes gesagt werden. Findet man z. B., daß bei 0,68 Q groß wird, so kann man zur weiteren Annäherung an das

[1]) F. Ehrenhaft, l. c., S. 87—95 und Tafel III.
[2]) Th. Sexl, l. c., S. 38—39.
[3]) E. Wasser, ZS. f. Phys. **27**, 208—209, 211, Fig. 1 und 2, 1924.
[4]) M. König, l. c.
[5]) E. Radel, l. c.

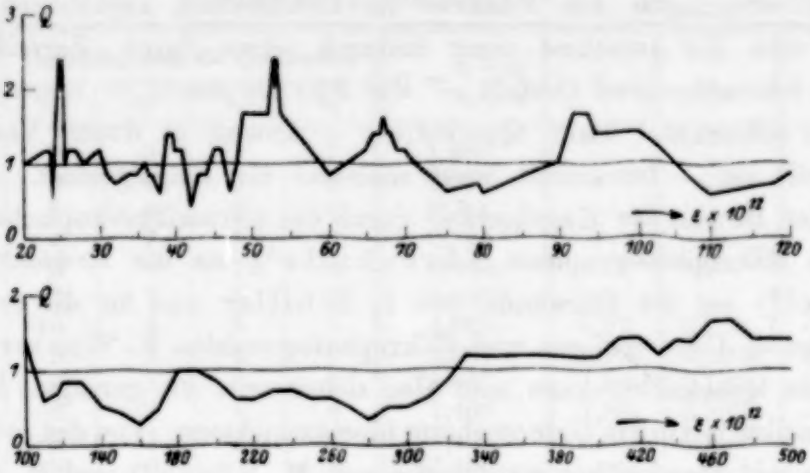


Fig. 1.

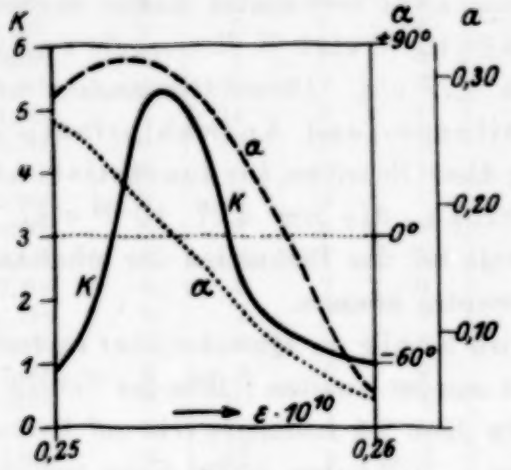


Fig. 2.

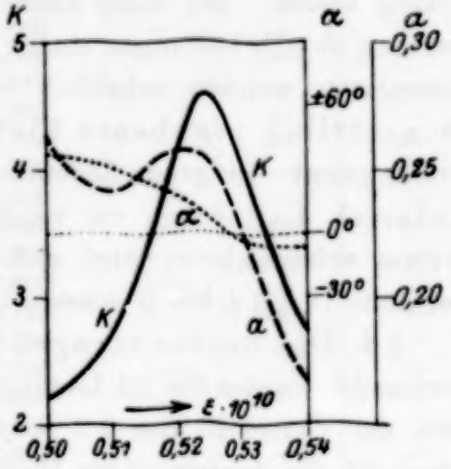


Fig. 3.

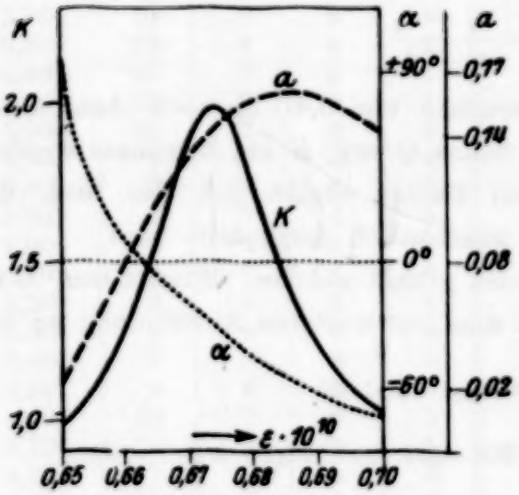


Fig. 4.

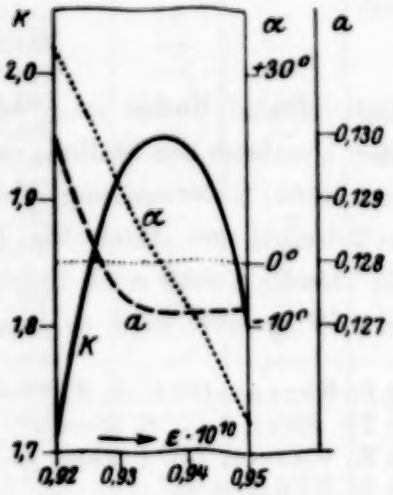


Fig. 5.

Maximum von K die Methode der kleinsten Quadrate sinngemäß auf diese Beobachtungsreihe übertragen. Dabei ist z. B. 3,78 als $6 \cdot 0{,}68$, 7,36 als $11 \cdot 0{,}68$ aufzufassen. Es ergibt sich in diesem Falle $x = 0{,}67256$. Ähnlich sind die mit einem Sterne bezeichneten $\varepsilon \cdot 10^{10}$ gefunden worden. Die dabei in Klammern gesetzten Zahlen bedeuten die Grundladungen, als deren Vielfache die 24 Ladungen jedesmal angesehen wurden, um die Methode der kleinsten Quadrate anwenden zu können. In einigen Fällen ist das ε, das dem Maximum von K entspricht, auch durch graphische Interpolation bestimmt worden.

Für vier Stellen sind a, α und K (siehe Tabelle 2) in der näheren Umgebung genau berechnet und in den Fig. 2 bis 5 in ihrer Abhängigkeit von der Grundladung $\varepsilon \cdot 10^{10}$ graphisch dargestellt worden [1]).

Man macht nun eine ganz eigentümliche Entdeckung, wenn man sich diejenigen $\varepsilon \cdot 10^{10}$ ansieht, für die K ein Maximum wird. Es sind dies:

0,2534	0,674,
0,5242	0,937.

Diese vier Werte fallen — mit einer Abweichung, die durchaus in den Grenzen des Beobachtungsfehlers liegt — mit Zahlen zusammen, die aus dem elektrischen Elementarquantum 4,77 durch Division mit ganzen Zahlen entstehen, wobei von vornherein zu betonen ist, daß diese ganzen Zahlen klein sind. Es ist nämlich:

$4{,}77 : 19 = 0{,}251$	$4{,}77 : 7 = 0{,}6814$
$4{,}77 : 9 = 0{,}53$	$4{,}77 : 5 = 0{,}954$

Die Fehler sind also, in Prozenten der wahren Submultipla von 4,77

0,956 Proz.	1,086 Proz.
1,094 „	1,782 „

Sollte sich diese Tatsache auch bei anderen Arbeiten und anderen Autoren mit derselben Schärfe wiederholen — wie weiterhin gezeigt wird —, so verlangt diese Erscheinung, da ihr dann der Charakter des rein Zufälligen genommen ist, unbedingt eine Erklärung und Deutung.

Die Übereinstimmung des theoretischen und experimentellen Fehlerintegrals wird für $\varepsilon = 0{,}2527 \cdot 10^{-10}$ und $\varepsilon = 0{,}67256 \cdot 10^{-10}$ elst. E. durch die Fig. 6 und 7 erwiesen. Diese Beispiele sind gewählt, um zu zeigen, daß selbst hier, wo K (im Verhältnis zum K-Wert bei 0,53) einen

[1]) Man hat, wie v. Mises in seiner zitierten Arbeit (S. 495) ausführt, in $1 - a$ ein Maß für die Streuung; bei großem a ist also die Streuung klein. Durch α wird ferner der wahrscheinlichste Wert der gesuchten Größe festgelegt.

relativ kleinen Wert annimmt, die Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Kurve doch eine sehr gute ist.

Das ε mit dem Maximum von K liegt bei allen vier Stellen unterhalb des theoretisch errechneten Wertes (bei der Annahme, daß das Elementarquantum die Ladung $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. E. habe), jedoch stets noch innerhalb der Grenzen, die durch den Beobachtungsfehler gegeben sind.

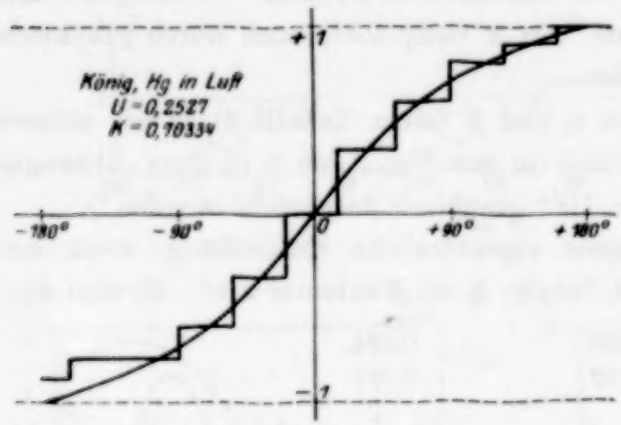


Fig. 6.

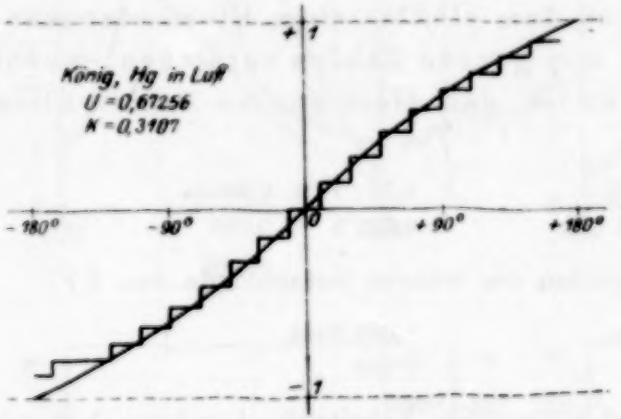


Fig. 7.

Ein Blick auf Fig. 1 läßt erkennen, daß Q auch an anderen als den vier eben genauer durchgerechneten Stellen ein Maximum erreicht, z. B. bei 0,30. Das kann nur bedeuten: Es besitzt einen größeren Grad von Wahrscheinlichkeit, daß eine Anzahl von den 24 Ladungen nur durch Fehlerstreuung überdeckte ganzzahlige Vielfache von 0,30 sind, als daß man annähme, sie seien Vielfache von 0,29 oder von 0,31; denn auf dem Kreise vom Umfang 0,30 rücken die aufgerollten Beobachtungen in stärkerem Maße gegen den Nullpunkt als bei den Kreisen mit den Umfängen 0,29 und 0,31. Diese Tatsache aber deutet nach den früheren Darlegungen auf ein Maximum von K in der Nähe von 0,30 hin, und man wird nicht fehlgehen, es bei 0,2981 $\left(\text{entsprechend } \frac{e}{16}\right)$ zu vermuten. Weitere ausgesprochene Maxima von Q finden sich bei 0,3975 $\left(\text{entsprechend } \frac{e}{12}\right)$ und bei 0,45 bis 0,46 $\left(\text{entsprechend } \frac{2e}{21} = 0{,}4542\right)$[1]).

[1]) Daß diese letzte Zuordnung von einer bloßen Willkür frei ist, ergibt sich sofort, wenn man beachtet, daß bei 0,43 und 0,44 $Q = 0{,}846$, bei 0,47 $Q = 0{,}600$

Auch dort, wo Q Maxima kleiner als 1 aufweist, bleibt die obige Deutung gültig. Hier, wo K versagt, übernimmt Q die weitere Führung. Man erkennt Maxima von Q ($\lessgtr 1$) bei 0,36 $\left(\text{entsprechend } 0{,}3669 = \frac{e}{13}\right)$, ferner, wenn auch relativ klein, doch ganz ausgeprägt, bei 0,79 bis 0,795 $\left(\text{entsprechend } 0{,}795 = \frac{e}{6}\right)$, bei 1,20 bis 1,30 $\left(\text{entsprechend } 1{,}1925 = \frac{e}{4}\right)$, bei 1,80 bis 1,90 $\left(\text{entsprechend } 1{,}908 = \frac{2e}{5}\right)$, bei 2,30 bis 2,40 $\left(\text{entsprechend } 2{,}385 = \frac{e}{2}\right)$.

Man könnte einwenden, daß im Falle $1{,}908 = \frac{2e}{5}$ auch schon bei 1,80 $Q = 1{,}00$ ist und könnte diese Zuordnung reichlich willkürlich finden. Hier tritt der Quotient Q_1 in Tätigkeit.

Für 1,80 ist $\quad Q_1 = \frac{8+6}{6+4} = \frac{14}{10} = 1{,}400.$

Für 1,90 ist $\quad Q_1 = \frac{5+8}{4+7} = \frac{13}{11} = 1{,}182.$

Daraus ist zu entnehmen, daß α (vgl. § 2) bei 1,90 jedenfalls kleiner ist als bei 1,80, 1,90 dem wahrscheinlichsten Werte also näher liegt und mit kleinerem α und nicht sehr verschiedenem a (aus der Gleichheit von Q erschlossen) die günstigste Lösung gibt.

Für die Gegend um 1,20 sind die Resultate in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

	1,10	1,18	1,20	1,30	1,40
Q	0,600	0,714	0,846	0,846	0,500
Q_1	1,000	1,000	1,000	0,714	0,714

Bei den vier völlig durchgerechneten Fällen können genau dieselben Betrachtungen aufgestellt werden, ein Beweis für die Brauchbarkeit von Q und Q_1.

Könnte man nach dem allen in die Anwendung der zyklischen Fehlertheorie auf dieses Gebiet der Physik noch Zweifel setzen, so werden

---

ist; d. h. bei $\frac{2e}{20} = \frac{e}{10} = 0{,}477$ und $\frac{2e}{22} = \frac{e}{11} = 0{,}4336$ ist Q (und somit auch K) wesentlich kleiner. Das Maximum ist also ausgeprägt.

diese dadurch zerstört, daß die lineare Fehlertheorie, deren Nutzen längst feststeht, dieselben Ergebnisse liefert. Als Beispiel dafür diene die Gegend um $\varepsilon = 0{,}53 \cdot 10^{-10}$ elst. E. Die 24 Werte aus der zweiten Hälfte der Tabelle 1 werden nacheinander als Vielfache von 1. 0,50, 2. 0,53, 3. 0,55 aufgefaßt und durch Division mit der jeweiligen Vielfachheit die Grundwerte g bestimmt. Mit (11) bis (15) folgen dann die ersten drei Reihen der Tabelle 4.

Tabelle 4.

	g_0	$[\lambda\,.\,\lambda]$	u	u_x	u_x in Proz. von g_0	Verteilung der positiven und negativen Fehler
Annahme 1 0,50 . .	0,521 85	0,092 004 84	0,063 250	0,012 910 8	2,474	9 + 15 —
„ 2 0,53 . .	0,532 9	0,084 568 05	0,060 637	0,012 377 5	2,323	12 + 12 —
„ 3 0,55 . .	0,564 2	0,121 973 47	0,072 823	0,014 864 9	2,635	9 + 15 —
Normale Werte { alle . . .	4,328 5	2,989 424 00	0,360 52	0,073 590 8	1,700	17 + 7 —
Normale Werte { ohne 3,04	4,384 6	1,256 895 68	0,239 02	0,049 839 1	1,137	14 + 9 —
Annahme 2 ohne die 10 Proz. vom arithmetischen Mittel abweichenden Werte	0,528 9	0,010 799 19	0,025 204	0,005 940 6	1,123	9 + 9 —

Das Maximum der Genauigkeit und die symmetrische Verteilung von positiven und negativen Fehlern bei 0,53 sind deutlich zu erkennen. — In der vierten Reihe der Tabelle 4 sind dieselben Größen für die 24 normalen Ladungen aus Tabelle 1, in der fünften Reihe für dieselben Ladungen ohne den sehr abweichenden Wert 3,04 berechnet. Der Fehler ist etwa um die Hälfte geringer als in den drei oberen Reihen (bei allerdings sehr ungleicher Verteilung um die arithmetischen Mittel). Eine überraschende Wendung tritt aber durch folgende Betrachtung ein.

In der Tabelle 5 sind unter a) die 24 Grundwerte zusammengestellt, die zu der Annahme 2 der Tabelle 4, unter b) diejenigen, die zu der fünften Reihe der Tabelle 4 gehören.

Tabelle 5.

a)			b)		
0,5400	0,7300*	0,5129	4,56	4,53	4,49
0,5043	0,5050	0,5400	4,33	3,99	4,415
0,5629	0,5410	0,5575	4,46	4,09	4,41
0,5560	0,4900	0,4933	4,81	4,55	4,45
0,5150	0,6000*	0,5075	4,76	4,40	4,675
0,4650*	0,5500	0,4750*	4,56	4,25	3,95
0,4000*	0,5257	0,6000*	4,37	4,34	4,405
0,5500	0,5038	0,5650	4,07	3,98	—

Scheidet man unter a) die mit einem Stern bezeichneten Werte aus, die um mehr als 10 Proz. vom arithmetischen Mittel abweichen, um dieselben Bedingungen wie unter b) zu bekommen, so fallen alle die Ladungen fort, die ganz offenbar nicht als Vielfache von 0,53 angesehen werden können. Die Genauigkeitsuntersuchung der restlichen 18 Werte (Reihe 6 der Tabelle 4) liefert — eine überraschende Tatsache — einen Fehler von nur 1,123 Proz., ebenso groß wie bei den normalen Werten ohne 3,04, außerdem eine auffallend symmetrische Verteilung um das arithmetische Mittel.

§ 5. Die Beobachtungen von König an Quecksilber in Kohlendioxyd. Bei Quecksilber in CO_2 beginnen die Unterschreitungen, die in Tabelle 6 angegeben sind, nach König schon beim Radius $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ cm.

Tabelle 6.

Einfache Ladung $\varepsilon \cdot 10^{10}$	Doppelte Ladung $\varepsilon \cdot 10^{10}$	Einfache Ladung $\varepsilon \cdot 10^{10}$	Doppelte Ladung $\varepsilon \cdot 10^{10}$	Einfache Ladung $\varepsilon \cdot 10^{10}$	Doppelte Ladung $\varepsilon \cdot 10^{10}$	Einfache Ladung $\varepsilon \cdot 10^{10}$	Doppelte Ladung $\varepsilon \cdot 10^{10}$
1,92	—	1,80	—	1,06	2,18	1,17	2,46
3,58	6,91	2,29	4,56	1,31	—	0,72	1,26
3,35	—	1,49	3,08	1,24	2,56	0,985	—
3,30	—	1,62	—	0,73	1,45	0,945	1,85
2,28	—	1,09	2,24	1,18	—	0,805	1,67
1,92	—	1,26	—	1,07	2,15		
1,50	—	1,23	2,48	1,18	—		

Diesmal ist Q nur für das Intervall von 0,30 bis 2,50 bestimmt worden und auch da meistens nur von 0,10 zu 0,10. Die Ergebnisse

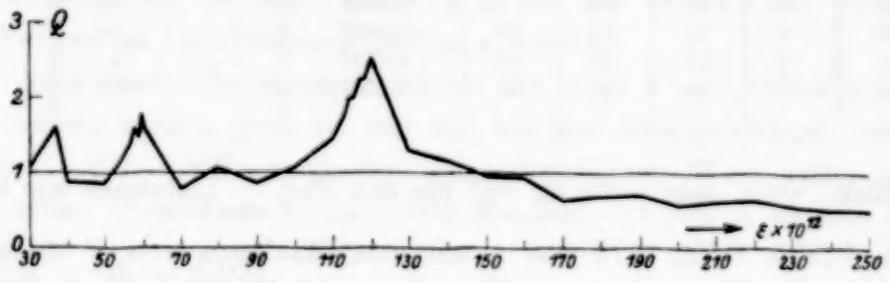


Fig. 8.

sind — wie in § 4 — in Tabelle 7 und den Figuren 8, 9 und 10 zusammengestellt.

Große Maxima von Q, für die auch K berechnet ist (Fig. 9 und 10), liegen in der Nähe von $0{,}597 = \frac{e}{8}$ und $1{,}1925 = \frac{e}{4}$. Der Fehler ist ein etwas größerer als bei den Beobachtungen in Luft. Das ist ver-

Tabelle 7.

$\varepsilon \cdot 10^{10}$	Verteilung über die Quadranten				$Q = \frac{z_1 + z_4}{z_2 + z_3}$	K	a	a
	z_1	z_2	z_3	z_4				
0,30	14	11	8	6	1,053	—	—	—
0,37	13	7	8	11	1,600	—	—	—
0,39	10	6	13	10	1,053	—	—	—
0,40	10	10	11	8	0,857	—	—	—
0,50	9	11	10	9	0,857	—	—	—
0,53	13	12	7	7	1,053	—	—	—
0,57	13	11	5	10	1,438	2,05	0,196	+ 41,01°
0,58	12	9	6	12	1,600	3,69	0,174	+ 15,25°
0,59	15	5	11	8	1,438	2,85	0,135	— 4,04°
0,597	14	4	10	11	1,786	2,06	0,105	— 9,73°
0,60	14	6	9	10	1,600	1,98	0,102	— 9,08°
0,70	10	7	15	7	0,773	—	—	—
0,80	11	10	9	9	1,053	—	—	—
0,90	10	12	9	8	0,857	—	—	—
1,00	12	12	7	8	1,053	—	—	—
1,10	15	7	9	8	1,438	—	—	—
1,13	15	6	8	10	1,786	7,73	0,344	+ 5,01°
1,14	16	5	8	10	2,000	8,12	0,349	— 1,78°
1,15	13	5	8	13	2,000	7,35	0,353	— 8,45°
1,17	13	4	8	14	2,250	—	—	—
1,18	12	4	8	15	2,250	2,42	0,350	— 27,61°
1,20	11	3	8	17	2,545	0,80	0,338	— 39,58°
1,30	5	7	10	17	1,294	—	—	—
1,40	6	7	11	15	1,167	—	—	—
1,50	9	8	12	10	0,950	—	—	—
1,60	9	8	12	10	0,950	—	—	—
1,70	6	10	14	9	0,625	—	—	—
1,80	7	8	15	9	0,696	—	—	—
1,90	7	8	15	9	0,696	—	—	—
2,00	7	8	17	7	0,560	—	—	—
2,10	9	7	17	6	0,625	—	—	—
2,20	8	10	14	7	0,625	—	—	—
2,30	4	11	14	10	0,560	—	—	—
2,40	3	15	11	10	0,500	—	—	—
2,50	2	16	10	11	0,500	—	—	—

ständlich, wenn man bedenkt, daß für den Fall $\frac{e}{4}$ Ladungen wie 0,805. 0,945, 0,985, 0,72, 0,73 das ε mit dem Maximum von K stark verschieben. Im Zusammenhang hiermit sei auf die Inhomogenität der zugrunde gelegten Beobachtungsreihen hingewiesen. Es sind nämlich nicht alle Ladungen einer Reihe gleichzeitig als Vielfache von einem $\frac{e}{n}$, z. B. von 0,53 oder 0,6814 aufzufassen, sondern es kommen in einer Reihe sicher Vielfache von allen möglichen Submultipla von 4,77 vor. Im anderen Falle müßte nämlich K an den einzelnen Stellen auch viel größer sein. Wenn aber Ladungen vorkommen, die nicht Viel-

fache der gerade im Augenblick betrachteten Grundladung sind, die also nicht um den Nullpunkt des Kreises herumliegen, so wird a verkleinert, α weicht stärker von 0 ab und K wird infolgedessen auch kleiner. Die Inhomogenität geht übrigens besonders deutlich auch aus Tabelle 5 hervor, wo gerade diejenigen Grundwerte ausgeschieden wurden, die ganz sicher nicht zu 0,53 gehörten. Eine Auswahl aber kann, besonders wenn sie schärfer vorgenommen wird, immer als willkürlich erscheinen. Man muß also zunächst die Inhomogenität des vorliegenden Materials mit in Kauf nehmen und darum das Augenmerk weniger auf die absolute Größe von K,

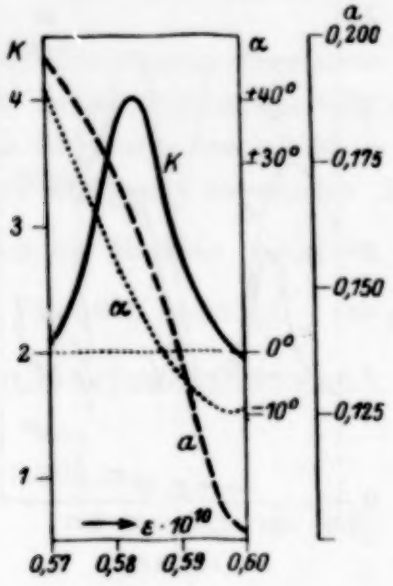


Fig. 9.

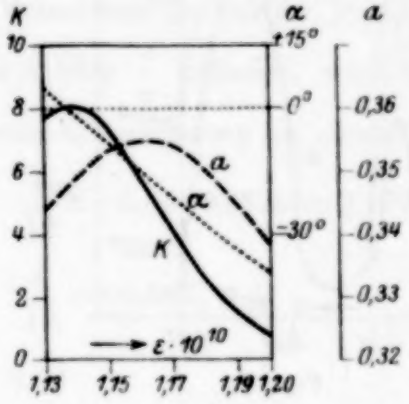


Fig. 10.

als vielmehr auf die Maxima von K und das Verhältnis von zwei K-Werten an verschiedenen Stellen ε richten.

Nach dieser Überlegung erscheint der Wert $K = 8{,}12$ bei $\varepsilon = 1.14$, der nahezu ebenso groß ist wie der bei den Atomgewichten, sehr auffallend. Bei 0,597 rückt der wahrscheinlichste Wert näher an den theoretisch vermuteten heran. Der Maximalwert von K ist hier kleiner als bei $\frac{e}{4}$ ($K = 4{,}02$).

An der Q-Kurve (Fig. 8) erkennt man außerdem ein deutliches Maximum bei 0,80 $\left(\text{entsprechend } 0{,}795 = \frac{e}{6}\right)$ und ein schwach angedeutetes bei 1,80 bis 1,90 $\left(\text{entsprechend } 1{,}908 = \frac{2e}{5}\right)$.

§ 6. **Die Beobachtungen von Radel am Quecksilber.** Die Ergebnisse der §§ 4 und 5, die ihren Grund in besonderen, zufälligen

Umständen der Königschen Versuchsanordnung haben könnten, gewinnen an objektivem Werte, wenn sie bei einer anderen, unabhängig von König

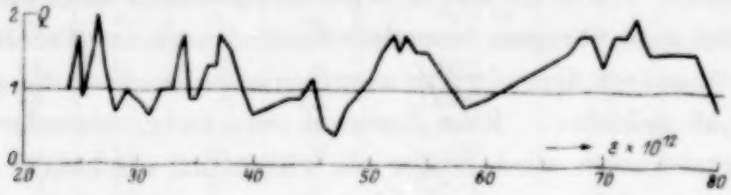


Fig. 11.

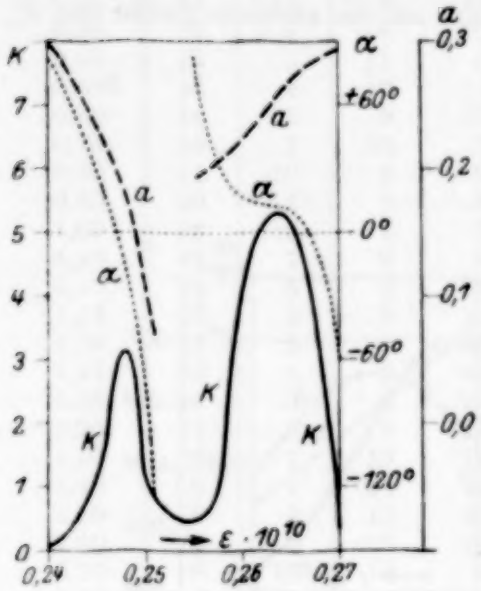


Fig. 12.

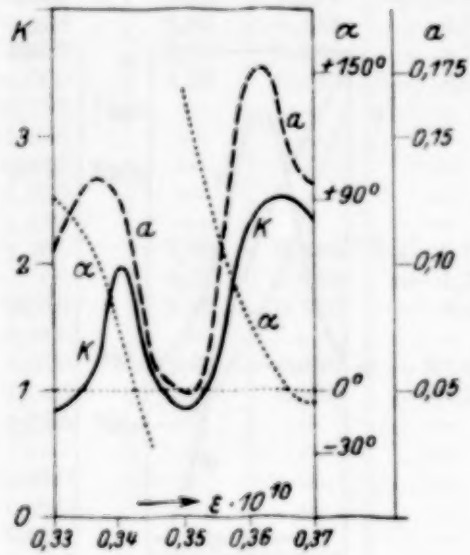


Fig. 13.

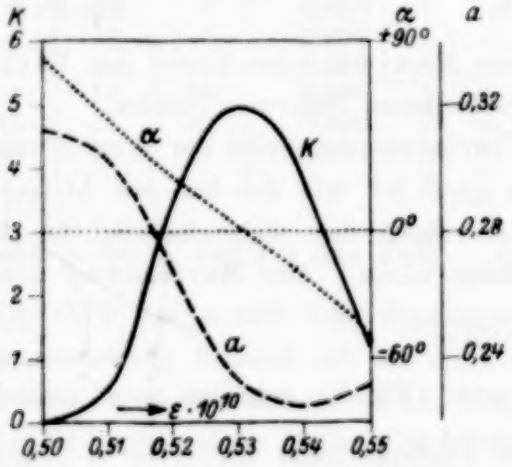


Fig. 14.

ausgeführten Arbeit ebenfalls festgestellt werden. Von den von Radel[1]) an Quecksilber gemachten Beobachtungen sind für die statistische Unter-

[1]) E. Radel, l. c. S. 75, Tabelle 4.

suchung die Ladungen verwandt, die beginnen beim Grenzradius $9 \cdot 10^{-6}$ cm bis herab zur Hälfte dieses Wertes $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm (Tabelle 8).

Tabelle 8[1]).

$\varepsilon \cdot 10^{10}$	$\varepsilon \cdot 10^{10}$	$\varepsilon \cdot 10^{10}$	$\varepsilon \cdot 10^{10}$	$\varepsilon \cdot 10^{10}$
1,04	0,67	0,67	0,80	2,09
1,04	0,74	1,62	2,99	3,10
2,01	0,74	0,83	2,64	2,20
1,48	2,18	0,56	2,62	3,14
2,95	1,08	1,29	7,20	1,48
0,52	2,67		4,43	5,40
				3,19

Die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 9 und den Figuren 11 und 12 bis 14 zusammengestellt worden.

Im Gegensatz zum § 5 ist hier ein kleineres Intervall (0,24 bis 0,80), das aber sehr genau untersucht. Die Vermutung der vorigen Paragraphen, daß sich die Maxima von K an den Stellen $\frac{e}{n}$ befinden, wird hier mit großer Präzision bestätigt. Die genaue K-Berechnung ist ausgeführt bei

$$\frac{e}{19} = 0{,}251 \text{ (Fehler 1,195 Proz.)}, \qquad \frac{e}{14} = 0{,}3407 \text{ (Fehler 0,176 Proz.)},$$

$$\frac{e}{18} = 0{,}265, \qquad \frac{e}{14} = 0{,}367,$$

$$\frac{e}{9} = 0{,}53.$$

Die Fehler sind wieder äußerst gering.

Die Q-Kurve gibt weiteren Aufschluß. Tabelle 9 und Fig. 11 lassen außerdem noch Maxima erkennen bei

$$0{,}29 \left(\text{entsprechend } 0{,}2984 = \frac{e}{16}\right)^{2}),$$

$$0{,}45 \left(\text{entsprechend } 0{,}4542 = \frac{2e}{21}\right),$$

$$0{,}68 \text{ bis } 0{,}69 \left(\text{entspr. } 0{,}6814 = \frac{e}{\quad}\right),$$

$$0{,}73 \left(\text{entsprechend } 0{,}734 = \frac{2e}{13}\right).$$

[1]) Die an der Seite mit einem Striche versehenen Ladungen gehören einem Teilchen an.

[2]) Der fragliche Wert liegt jedenfalls zwischen 0,29 und 0,30, da, obwohl Q bei 0,30 etwas kleiner, doch Q_1 (= 0,875) weniger von 1 verschieden ist als bei 0,29 ($Q_1 = 0{,}765$).

Tabelle 9.

$s \cdot 10^{10}$	Verteilung über die Quadranten				$Q = \frac{z_1 + z_4}{z_2 + z_3}$	K	a	a
	z_1	z_2	z_3	z_4				
0,24	11	13	2	4	1,000	0,04	0,299	+ 81,45°
*0,248 (0,251)	8	5	6	11	1,727	3,12	0,183	— 20,78°
0,25	7	6	8	9	1,143	1,04	0,102	— 73,52°
0,251	7	6	10	7	1,875	0,78	0,070	273,70°
0,255	11	7	7	5	1,143	0,44	0,191	+ 83,56°
0,26	13	6	6	5	1,500	4,05	0,223	+ 16,60°
0,265	10	3	7	10	2,000	5,25	0,269	+ 10,25°
0,27	8	7	6	9	1,308	0,31	0,294	— 61,27°
0,28	4	9	9	8	0,667	—	—	—
0,29	8	5	10	7	1,100	—	—	—
0,30	4	10	6	10	0,875	—	—	—
0,31	9	10	8	3	0,667	—	—	—
0,32	9	8	7	6	1,000	—	—	—
0,33	10	8	7	5	1,000	0,84	0,104	+ 91,18°
0,335	11	7	5	7	1,500	1,05	0,130	+ 72,48°
0,34	10	7	4	9	1,727	$1,96_2$	0,129	+ 30,41°
*0,3413 (0,34)	9	7	6	8	1,308	$1,96_4$	0,118	+ 17,43°
0,345	8	6	10	6	0,875	1,20	0,063	— 25,93°
0,35	7	7	9	7	0,875	0,85	0,049	141,66°
0,36	11	8	5	6	1,308	2,32	0,173	+ 33,87°
0,367	10	6	7	7	1,308	2,50	0,139	— 3,21°
0,37	10	7	4	9	1,727	2,35	0,132	— 4,45°
0,38	5	8	4	13	1,500	—	—	—
0,39	6	6	9	9	1,000	—	—	—
0,40	8	7	11	4	0,667	—	—	—
0,43	8	8	8	6	0,875	—	—	—
0,44	8	8	8	6	0,875	—	—	—
0,45	5	8	6	11	1,143	—	—	—
0,46	4	8	12	6	0,500	—	—	—
0,47	6	11	11	2	0,364	—	—	—
0,48	13	7	10	—	0,765	—	—	—
0,50	10	11	3	6	1,143	0,02	0,312	+ 81,70°
0,51	13	7	5	5	1,500	0,51	0,302	+ 53,74°
0,52	14	6	5	5	1,727	3,56	0,268	+ 25,63°
*0,5242 (0,53)	8	7	5	10	1,500	4,48	0,250	+ 15,51°
0,53	8	6	5	11	1,727	4,94	0,233	+ 2,84°
0,54	9	6	6	9	1,500	3,82	0,225	— 20,61°
0,55	6	6	6	12	1,500	1,17	0,232	— 53,13°
0,58	5	10	7	8	0,765	—	—	—
0,60	9	11	5	5	0,875	—	—	—
0,67	11	5	7	7	1,500	—	—	—
0,68	9	3	8	10	1,727	—	—	—
0,6814	9	3	8	10	1,727	—	—	—
0,69	9	6	5	10	1,727	—	—	—
0,70	9	8	5	8	1,308	—	—	—
0,71	12	6	5	7	1,727	—	—	—
0,72	13	7	4	6	1,727	—	—	—
0,73	12	6	4	8	2,000	—	—	—
0,734	11	6	5	8	1,727	—	—	—
0,74	10	5	7	8	1,500	—	—	—
0,75	6	5	7	12	1,500	—	—	—
0,78	6	6	6	12	1,500	—	—	—
0,80	4	6	11	9	0,765	—	—	—

Die Übereinstimmung des theoretischen und experimentellen Fehlerintegrals wird bei $\varepsilon = 0{,}53$ gezeigt (Fig. 15).

Ebenso wie in § 4 ist auch hier bei $\varepsilon = 0{,}53$ und den 55 normalen Ladungswerten der Radelschen Quecksilberbeobachtungen[1]) zum Vergleich die lineare Fehlertheorie angewendet worden (erste und zweite wagerechte Reihe der Tabelle 10). In der dritten und vierten Reihe sind wieder die sehr abweichenden Werte (bei den normalen Ladungen 2,46, 1,63, 2,90, bei 0,53: 0,67, 0,74, 0,74, 0,67, 0,83, 1,29, 0,80) herausgenommen worden. Es ist auch hier wieder überraschend, daß die

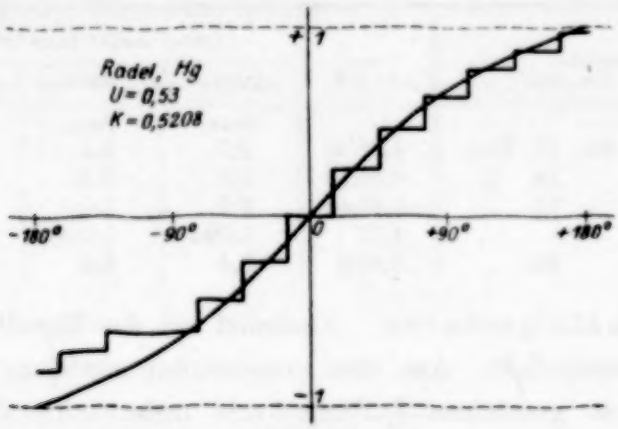


Fig. 15.

Präzision selbst bei diesen relativ kleinen Ladungen besser ist als bei den normalen Werten, ein neuer Beweis für die Berechtigung, eine Anzahl der Subelektronen als ganzzahlige Vielfache des Submultiplums 0,53 aufzufassen.

Tabelle 10.

	g_0	$[\lambda\lambda]$	μ	μ_x	μ_x in Proz. von g_0	Verteilung von positiven und negativen Fehlern
Grundladung 0,53 .	0,544 7	0,172 812 71	0,077 195	0,014 093 8	2,587	9 + 21 —
55 normale Werte .	4,421	18,728 017	0,588 91	0,079 408 6	1,796	35 + 20 —
Grundladung 0,53 ohne sehr abweichende Werte	0,524 45	0,008 488 76	0,019 643	0,004 095 8	0,781	10 + 13 —
Normale Werte ohne sehr abweichende Werte	4,541 7	4,022 014 62	0,280 826	0,038 943 6	0,857	24 + 28 —

[1]) E. Radel, l. c. S. 75, Tabelle 4.

Zum Schlusse sei noch folgende Betrachtung angestellt. Man könnte z. B. fragen, warum 0,2534 (aus der Königschen Arbeit mit Quecksilber in Luft) nicht mit dem 18. Teile von 4,5612 oder mit dem 20. Teile von 5,068 identifiziert ist. Man bedenke aber nur, daß dann die Annahme, die übrigen ε-Werte (0,5242, 0,674, 0,937) seien ebenfalls Submultipla von 4,5612 bzw. von 5,068, zu übermäßig großen Fehlern führt. Man erkennt die Richtigkeit der früheren Annahme (19. Teil von 4,8146 bzw. von 4,77) sofort aus Tabelle 11.

Tabelle 11.

Annahme	von	Dabei macht man Fehler		
		0,5242	0,674	0,937
		Proz.	Proz.	Proz.
0,2534 sei der 17. Teil	4,3078	2,7	6,1	8,8
18. „	4,5612	3,4	3,4	2,7
19. „	4,8146	2,0	2,0	2,7
	4,77	1,094	1,090	1,782
20. „	5,068	3,4	6,4	7,6

§ 7. Schlußfolgerungen. Zunächst sei das Resultat der Untersuchung zusammengefaßt: Aus drei voneinander unabhängigen Arbeiten wurden scheinbar gesetzlose Ladungswerte untersucht, die den Wert $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. E. wesentlich unterschreiten. Dabei wurde festgestellt: Die Annahme, daß die Subelektronen sich in der Form $\frac{m}{n} \cdot e$ darstellen lassen, wo der Nenner n nicht allzu groß[1]) und $m < n$ ist, besitzt größere Wahrscheinlichkeit als jede andere Annahme.

Man wird sich vor bindenden Schlußfolgerungen auf diesem für die Physik so ungeheuer wichtigen Gebiet hüten, doch geben die durch ihre klare Gesetzmäßigkeit überraschenden Ergebnisse Anlaß zu gewissen Vermutungen.

Sollen sich die Beobachtungen über die Unterschreitung des elektrischen Elementarquantums mit den Beweisen für die Existenz eines solchen vereinen lassen, so muß in irgendeiner Weise eine Reduktion dieser Unterschreitungen auf 4,77 möglich sein. Dazu kann vielleicht

[1]) Diese Einschränkung, die sich aus den §§ 4 bis 6 als richtig erweist, muß vorläufig gemacht werden. Sonst könnte der Einwand kommen, daß sich jede Zahl mit hinreichender Genauigkeit als Bruchteil von 4,77 auffassen läßt, wobei man allerdings, will man denselben Genauigkeitsgrad wie in den §§ 4 bis 6 erreichen, zu viel größeren Nennern und Zählern greifen müßte. Bei den Nennern 2 bis 21 aber ist dieser Einwand völlig gegenstandslos.

die Tatsache von Nutzen sein, daß die scheinbar gesetzlosen Unterschreitungen doch in der oben erwähnten Beziehung zu 4,77 stehen.

Ebenso naheliegend ist auch der andere Schluß, daß nämlich bei kleinen Radien tatsächlich eine Teilung des Elektrons eintritt und zwar in n ganze Teile, wobei dann wieder m von diesen n Teilen ($m < n$) vereint auftreten können[1]).

Zum Schlusse möchte ich es nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. P. Riebesell für die Anregung zu dieser Arbeit und die mannigfachen Ratschläge während derselben meinen Dank auszusprechen.

Hamburg, im Dezember 1924.

[1]) Vgl. dazu die Bemerkung von F. Ehrenhaft, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **15**, 1201, 1913.

Über die Festigkeit und Elastizitätsgrenze des natürlichen Steinsalzes.

Von **A. Joffé** und **M. Lewitsky** in Leningrad.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1925.)

Es wurde die Zerreißfestigkeit von Steinsalzstäbchen verschiedener Querschnitte (0,13 mm² bis 32 mm²) gemessen und unabhängig vom Querschnitt gefunden. Die widersprechenden Ergebnisse von H. Müller sind wahrscheinlich als Nachwirkung einer vorherigen Behandlung mit Wasser aufzufassen. Die Dauer dieser Nachwirkung wurde je nach Herkunft und Stück bis zu 24 Stunden gefunden. — Die Angaben von W. Ewald und M. Polanyi, wonach die große Festigkeit unter Wasser lediglich der Erniedrigung der Elastizitätsgrenze und der Verfestigung durch plastische Deformation zugeschrieben wird, wurde nachgeprüft. Die Elastizitätsgrenze (röntgenographisch gemessen) für Druck und Zug ist unabhängig vom Wassereinfluß und Fundort bei Zimmertemperatur gleich etwa 920 g/mm² gefunden worden. Dagegen ist auch unabhängig von einer plastischen Deformation die Festigkeit im Wasser größer. Dasselbe Stück, das im Wasser 4000 g/mm² ohne Bruch aushielt, wurde im trockenen Zustand bei 450 g/mm² zerrissen. Für Biegung liegt die Übergangstemperatur spröde—plastisch in der Nähe der Zimmertemperatur. Eine endgültige Theorie für inhomogene Deformationen ist noch nicht genügend begründet.

Die von Müller[1]) und M. Polanyi und W. Ewald[2]) neulich publizierten Arbeiten widersprechen in einigen wesentlichen Punkten unseren Ergebnissen[3]). Aus diesem Anlaß haben wir unsere diesbezüglichen Messungen nachgeprüft und erweitert.

Herr H. Müller hat eine gesetzmäßige Abhängigkeit der Reißfestigkeit des Steinsalzes vom Querschnitt festgestellt. Insbesondere soll entgegen unserer Behauptung die Festigkeit sehr dünner Steinsalzstäbchen außerordentlich groß sein — von der Größenordnung, die wir nur durch Auflösen der Oberfläche im Wasser erreichen konnten. Nun sind gerade die dünnen Stäbchen von H. Müller durch Auflösen erhalten worden und erst nachträglich getrocknet. Es entsteht die Frage, ob die durch Auflösen bedingte große Festigkeit auch sofort mit dem Trocknen verschwindet. Es scheint das natürliche Steinsalz je nach dem Fundort und Stück recht verschieden in dieser Beziehung zu sein. Während die Herren W. Ewald und M. Polanyi eine momentane Rückkehr des trockenen Zustandes nach dem Absaugen des Wassers fanden, beobachtete E. Hentze eine etwa $^1/_2$ Minute dauernde Nachwirkung, während wir alle möglichen Stufen bis über 24 Stunden beobachten konnten. Nach

[1]) H. Müller, Phys. ZS. **25**, 223, 1924.
[2]) M. Polanyi und W. Ewald, ZS. f. Phys. **28**, 29, 1924.
[3]) A. Joffé, M. Kirpitschewa und M. Lewitsky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924.

der Vorstellung, die die erhöhte Festigkeit unter Wasser dem Auflösen feiner Risse zuschreibt, wäre die Dauer der Nachwirkung — die Zeit der Verwitterung, der automatischen Entstehung der Risse. Die Dauer der Nachwirkung einer Festigkeitserhöhung ist keine Materialkonstante; sie darf nur als Eigenschaft des zufällig benutzten Stückes betrachtet werden. Es ist somit nicht ausgeschlossen, daß die Festigkeit des „trockenen" Steinsalzes von Müller nur eine Nachwirkung des nassen Zustandes gewesen ist. Aus der kurzen Beschreibung von H. Müller kann man schließen, daß der Zerreißversuch gleich nach dem Trocknen ausgeführt wurde. Es wäre interessant zu erfahren, ob Herr Müller auch nicht Stücke anderer Herkunft mit kurzer Verwitterungszeit hatte, die in sein Gesetz nicht paßten. Weiter scheint auch die Möglichkeit vorzuliegen, daß die Stäbe im feuchten Zustand eine plastische Deformation erfahren haben, die eine dauernde Verfestigung zur Folge hatte.

Jedenfalls konnten wir die Behauptung von H. Müller an unserem Material nicht bestätigen. Wie bei unseren früher beschriebenen Versuchen, so hatte auch jetzt der Querschnitt keinen Einfluß auf die Festigkeit, vorausgesetzt, daß die Oberfläche durch einen trockenen Prozeß (Abspaltung oder Abdrehen) erhalten wurde. Wir gingen bis zu noch dünneren Stäbchen als Müller ohne eine Andeutung der erhöhten Festigkeit zu finden, trotzdem die Kurve von Müller eine 20fache Festigkeit erwarten ließ. Die Stäbchen wurden mit Siegellack an kleine Stahlhäkchen befestigt, an einem Faden aufgehängt und elektromagnetisch belastet. Die ungenügende Zentrierung vermindert die Genauigkeit der Messung, doch kann sie unmöglich die ganze Erscheinung verdecken.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse von 14 Versuchen an dünnen Stäbchen wiedergegeben. Die unterstrichenen Stäbchen waren rund abgedreht, die übrigen einige Zeit vor dem Versuch mit einem Rasiermesser abgespalten. Hier bedeuten S den Querschnitt der Stäbchen, P die Last und π die Spannung im Moment des Zerreißens.

Tabelle 1.

Nr.	S mm²	P g	π g/mm²	Nr.	S mm²	P g	π g/mm²
1	0,88	409	465	*8	0,32	150	470
2	0,85	365	430	9	0,31	140	450
*3	0,84	339,2	410	10	0,28	120	430
4	0,75	327	440	11	0,24	100	420
*5	0,54	250	460	12	0,18	70	400
*6	0,46	201,9	440	13	0,15	70	460
7	0,38	150	400	14	0,13	60	460

Trotzdem die Querschnitte der untersuchten Steinsalzstäbchen in noch weiteren Grenzen variierten, als in den Versuchen von Müller, zeigt sich kein gesetzmäßiger Zusammenhang der Festigkeit mit dem Querschnitt. Die Zahlen schwanken um einen Mittelwert von 440 g/mm², während nach Müller die dünnsten der untersuchten Stäbe eine Festigkeit von über 10000 g/mm² zeigen sollten. Nur zwei Versuche ergaben eine Festigkeit von etwa 1000 g/mm²; gerade in diesen Fällen war anzunehmen, daß die Oberfläche des Stäbchens sehr feucht war. Wurden dagegen nasse oder vor kurzem mit Wasser benetzte und dann getrocknete Stäbchen untersucht, so erhielten wir Zahlen zwischen 600 und 2000 g/mm².

Die Diskrepanz zwischen unseren Versuchen und den Messungen von H. Müller ist besonders deutlich an Fig. 1 zu sehen, wo die Logarithmen

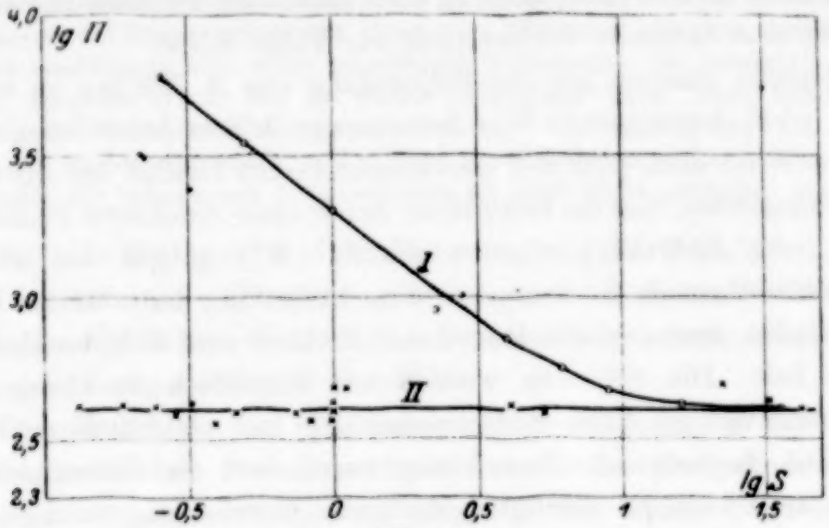


Fig. 1.

der Festigkeit ($\log \pi$) als Funktion der Logarithmen des Querschnittes ($\log S$) aufgetragen sind. Die Kurve I bezieht sich auf die Ergebnisse von H. Müller, die Kurve II gibt unsere Messungen wieder.

Bei Zugversuchen, besonders an so dünnen Stäbchen, hat man immer die Möglichkeit einer exzentrischen Belastung zu befürchten, die alle Resultate stark beeinflußt. Wir haben daher auch eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die Festigkeit beim Bruch in Abhängigkeit vom Querschnitt festzustellen. Die Bruchfestigkeit, die theoretisch sehr kompliziert ist, hat den Vorzug, unempfindlich gegen kleine Fehler der Belastung zu sein. Man könnte jedenfalls erwarten, daß die von Müller behauptete Abhängigkeit vom Querschnitt auch bei Bruchversuchen sich bemerkbar machen müßte. Es zeigte sich aber keine Andeutung eines Einflusses der Dimensionen auf die Bruchspannung in den äußersten

Schichten. Diese letztere wurde aus der Annahme der Gültigkeit des Hookeschen Gesetzes berechnet als Maß der Bruchfestigkeit. In der Tabelle 2 sind einige dieser Versuche angeführt, wobei wir zu noch kleineren Dimensionen als bei Zugversuchen gekommen sind. Man sieht, daß die Zahlen unregelmäßig um einen Mittelwert von 1600 g/mm² schwanken. Die Abweichungen, die hier etwa 25 Proz. erreichen, entsprechen einem Fehler von 5 bis 8 Proz. in der Bestimmung der Dimensionen, d. h. etwa 0,01 mm in der Dickenmessung. Bei der Art der Herstellung der Präparate durch Abspalten ist dieser Fehler als ein durchaus möglicher zu bezeichnen.

Tabelle 2.

Nr.	l mm	a mm	b mm	P g	π g/mm²	Nr.	l mm	a mm	b mm	P g	π g/mm²
1	4,2	0,96	0,91	183,15	1480	13	2	0,68	0,19	10.8	1350
2	3,5	0,77	1,14	322,15	1690	14	2	0,85	0,16	13,56	1590
3	4	1,024	0,91	199,55	1410	15	3,4	0,82	0,32	3[illegible],68.	1950
4	2,7	1,00	0,68	208,6	1840	16	3,4	1,001	0,32	[illegible]9,56	1500
5	2,7	1,01	0,68	214,6	1860	17	3,4	0,82	0,33	32,45	1860
6	1,5	0,46	0,23	16,75	1560	18	3,4	0,82	0,21	14,7	1880
7	3	0,77	0,5	77,7	1820	19	3,4	1,001	[illegible],38	40,94	1350
8	3	0,59	0,77	99,9	1300	20	3,1	0,46	0,23	10,13	1960
9	3	0,77	0,68	120,74	1560	21	3,1	0,35	0,32	15,71	2000
10	3	0,73	0,5	103,75	2300	22	2,3	0,33	0,23	9,86	2000
11	2	0,46	0,32	49,55	1300	23	2,3	0,5	0,23	11,88	1500
12	2	0,77	0,12	6,27	1450						

l bezeichnet hier den Abstand der Schneiden, a die Breite, b die Dicke der Stäbchen, P die Bruchlast und π die größte Spannung.

Alle trockenen Stäbchen verhielten sich spröde.

In warmem Wasser gebogene dünne Steinsalzstäbe brachen dagegen bei Spannungen bis 15000 g/mm² und zeigten ein plastisches Verhalten. Ebenso konnte man eine ausgesprochene Plastizität und große Festigkeit in einem Posten der im Wasser gelegenen und dann getrockneten Steinsalzstäbchen feststellen. Ein Teil der Präparate aus diesem Posten behielt seine hohe Festigkeit und Plastizität noch am folgenden Tage.

Die Bedeutung des Zustandes der Oberfläche für die Festigkeit der Steinsalzkristalle stellt die Frage nach dem Einfluß der in der Oberfläche adsorbierten Luft. Aus diesem Gesichtspunkt wurde der Einfluß des umgebenden Gases untersucht. In Wasserstoff, Kohlensäure und trockener Luft, die wohl sehr verschieden adsorbiert werden, erhielten wir die normale Zugfestigkeit etwa 400 g/mm². Im Wasserdampf erreichte die Zugfertigkeit etwa 1200 g/mm², im Vakuum 600 bis 900 g/mm². Ein

nasser im Vakuum getrockneter und untersuchter Kristall zeigte tagelang die hohe Festigkeit von 1200 g/mm². Auch Kristalle, die einige Tage in feuchter Luft belastet hingen, zeigten eine vergrößerte Festigkeit.

Die Herren W. Ewald und M. Polanyi wenden sich gegen die Erklärung, welche wir der großen Festigkeit des Steinsalzes unter Wasser geben. Sie behaupten, daß der Einfluß des Wassers primär in einer Erniedrigung der Elastizitätsgrenze besteht, während die große Festigkeit erst sekundär als Verfestigung durch plastische Deformation entsteht. Trotzdem in der Arbeit viele sehr interessante und lehrreiche Experimente beschrieben sind, fehlen leider irgendwelche quantitative Angaben über die Elastizitätsgrenze und Festigkeit unter Wasser. Es wird behauptet, daß das Wasser die Elastizitätsgrenze bis auf $^1/_7$ erniedrigt, was wir aber nicht reproduzieren konnten. Die Versuche beziehen sich auf einen in bezug auf Schubspannungen sehr komplizierten Fall einer ungleichförmigen Biegung. Aus Versuchen über Zug und Druck darf man aber nicht direkt auf die Verhältnisse bei Bruchversuchen schließen. In der Tat:

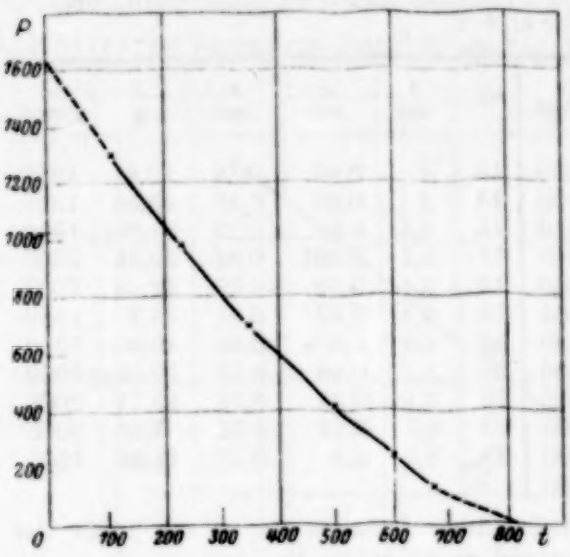


Fig. 2.

1. Noch innerhalb der Gültigkeitsgrenzen des Hookeschen Gesetzes sind bei einer inhomogenen Biegung die Schubspannungen nach Größe und kristallographischer Richtung ganz anders verteilt als bei Zug und Druck.

2. Die Elastizitätsgrenze liegt für Druck tiefer als die Festigkeit, so daß Steinsalz für Druckbeanspruchung bei Zimmertemperatur plastisch ist. Die röntgenographisch bestimmte Elastizitätsgrenze für Biegung ist als Funktion der Temperatur in der Kurve (Fig. 2) aufgetragen. Wegen der Kürze der Stäbe sind die Absolutwerte der Spannung von den langen Stäben verschieden. Vergleicht man diese Kurve mit den Angaben der Tabelle 2 für die Festigkeit oder mit der von Herren Ewald und Polanyi angegebenen Bruchfestigkeit von etwa 1200 g/mm², so sieht man, daß die Übergangstemperatur spröde—plastisch für Biegungsversuche in der Nähe der Zimmertemperatur liegt. Betrachtet man das Diagramm

(Fig. 2) von Herren Ewald und Polanyi, so wird man wohl daraus schließen, daß nicht nur feuchtes, sondern auch trockenes Steinsalz plastisch ist.

3. Die Bedingungen für eine Ausbreitung eines Spaltes aus der äußersten gespannten Schicht durch die inneren weniger gespannten, sind auch sehr verschieden von denen bei gleichmäßigem Zug.

Die Untersuchung der Biegung und Torsion, mit der wir gegenwärtig beschäftigt sind, ist noch nicht abgeschlossen und hat im Gebiet der plastischen Deformation nicht ganz aufgeklärte Erscheinungen gezeigt. Wir enthalten uns deshalb vorläufig einer Äußerung darüber. Einen Einfluß des Wassers auf die Elastizitätsgrenze konnten wir aber mit unserem Steinsalzmaterial nicht feststellen.

Die merkwürdigen Biegungsversuche von Herren Ewald und Polanyi ließen aber vermuten, daß auch bei homogenem Zug und insbesondere beim Druck das Wasser einen entschiedenen Einfluß auf die Elastizitätsgrenze haben muß. Wir haben daher mit derselben röntgenographischen Methode die Elastizitätsgrenze bei Zug und Druck in Luft und in Wasser gemessen und übereinstimmend bei Zimmertemperatur gleich $920 \pm 10\,g/mm^2$ gefunden, was mit unseren früheren Messungen zusammenfällt. Wegen des ausgesprochenen Einflusses der Beimischungen im natürlichen Steinsalz auf sein plastisches Verhalten, haben wir einige eigens von Herrn Zechnowitzer aus einer Schmelze (NaCl „zur Analyse“ von Kahlbaum) auskristallisierte Einkristalle untersucht und auch für sie die Elastizitätsgrenze gleich $920\,g/mm^2$ für Druck gefunden. (Unser natürliches Salz hatte folgende Zusammensetzung: NaCl 99,73, $MgCl_2$ 0,03, $CaCl_2$ 0,04, $CaSo_4$ 0,02 Proz.; Wasser 0,07, unlöslicher Rückstand 0,06 Proz.) Somit bestätigten wir nochmals, daß die röntgenographisch bestimmte Elastizitätsgrenze des Steinsalzes eine Materialkonstante ist, die durch unsere Kurven in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt wird. Sie ist unabhängig von Beimischungen, vom Einfluß des Wassers und ist gleich für Zug und Druck. Ob im Wasser noch eine andere Deformationsart, etwa eine Translation ohne gleichzeitige Drehung und ohne Änderung des Kristallgitters ermöglicht wird, steht noch offen. Eine solche Translation würde man nicht am Röntgenbild feststellen können; sie würde nicht die innere Energie des Kristalls, sondern nur seine Oberflächenenergie verändern. Eine solche plastische Deformation, obgleich ihre Möglichkeit nicht geleugnet wird, haben wir bis jetzt nicht mit Sicherheit feststellen können.

Was die Erklärung der großen Festigkeit des Steinsalzes unter Wasser allein durch plastische Deformation betrifft, so können wir der Schlußfolgerung von Herren W. Ewald und M. Polanyi nicht recht geben. Das einzige, was ihre Versuche beweisen, ist eine Verfestigung durch plastischen Zug, was wir ja in unserer Arbeit festgestellt und beschrieben haben. Ob aber auch ein plastisch nicht deformierter Kristall im Wasser fest ist, scheinen die Herren Ewald und Polanyi nicht untersucht zu haben und nur darauf kommt es doch an. Die Trennung der plastischen Veränderung von der Festigkeit ist möglich, da die Spannung im Material mit Schallgeschwindigkeit sich ausbreitet, während die plastische Deformation erst langsam vor sich geht. Wir behaupten, daß auch das undeformierte Steinsalz im Wasser eine große Festigkeit besitzt. Ein Steinsalzzylinder, der an der trockenen Stelle einen Querschnitt von 50 mm^2 hatte, wurde an dieser Stelle bei einer rasch ansteigenden Last von 22 kg (440 g/mm^2) zerrissen. Der im Wasser stehende Teil hatte einen Querschnitt von etwa 5 mm^2 und hielt folglich eine Spannung von über 4000 g/mm^2 ohne Zerreißen aus. Nachdem dieser Teil getrocknet wurde, riß er (einige Tage später) bei 2,2 kg, das heißt bei einer Spannung von 440 g/mm^2. Eine deutliche Strukturänderung war am Röntgendiagramm nicht festzustellen. In diesem Falle, wie bei anderen ähnlichen Versuchen, war also nicht eine Strukturänderung, sondern die Auflösung der Oberfläche durch Wasser für die große Festigkeit maßgebend. — Wie man auch den Einfluß der Oberfläche oder der Strukturänderung erklären will, die Tatsache, daß ein Agglomerat von Steinsalzkristallen eine Spannung von 160 kg/mm^2 aushalten kann, die ganz nahe an die theoretische Festigkeit von 200 kg/mm^2 herankommt, zeigt, daß die Kohäsionskräfte im Steinsalz die von der elektrischen Theorie vorausgesagten Werte wirklich besitzen.

Auch die hier beschriebenen Versuche wurden in dankenswerter Weise von der Wissenschaftlich-technischen Abteilung des Volkswirtschaftsrats unterstützt. Die oft recht schwierige Aufgabe der Anfertigung von Kristallpräparaten wurde von Herrn Mechaniker E. Feldmann mit Geschick gelöst.

Das Steinsalz wurde uns von den Bachmuter Bergwerken zur Verfügung gestellt.

Zusammenfassung.

1. Die Ergebnisse von H. Müller, wonach die Festigkeit von Steinsalz mit Verminderung des Querschnittes rasch ansteigt, konnten wir an unserem Material nicht bestätigen. Im Gegenteil zeigt sich die Festig-

keit des trockenen Steinsalzes in weiten Grenzen (0,13 bis 60 mm^2) vom Querschnitt unabhängig, sowohl für Zug wie auch für Biegung.

2. Dagegen zeigen Steinsalzpräparate, deren Oberfläche in Wasser gelöst war, eine erhöhte Festigkeit von der Größenordnung der von H. Müller gefundenen. Der Einfluß des Wassers zeigt eine Nachwirkung, deren Dauer von Stück zu Stück verschieden ist und manchmal über 24 Stunden dauert. Da die festen dünnen Stäbe von Müller durch Auflösen im Wasser erhalten und kurz danach belastet wurden, scheint die Möglichkeit offen zu stehen, ihre Festigkeit durch die Einwirkung des Wassers zu erklären.

3. Die Adsorption des umgebenden Gases scheint keinen ausgesprochenen Einfluß auf die Festigkeit zu haben. Im Wasserdampf ist die Festigkeit vergrößert; auch im Vakuum bleibt die erhöhte Festigkeit bestehen.

4. Die Vermutung von W. Ewald und M. Polanyi, daß die Elastizitätsgrenze des Steinsalzes durch die Behandlung mit Wasser verringert wird, hat sich für gleichmäßigen Druck und Zug nicht bestätigt, soweit man als Elastizitätsgrenze die am Röntgenbild festzustellende irreversible innere Schiebung definiert. Diese Elastizitätsgrenze ist gleich für Druck und Zug und zeigt sich unabhängig von der Herkunft und Zusammensetzung des Steinsalzstückes. Wir fanden für natürliche wie für künstliche aus reinstem NaCl hergestellte Kristalle die Elastizitätsgrenze bei Zimmertemperatur gleich $920 \pm 10\ g/mm^2$.

Die Existenz einer anderen röntgenographisch nicht feststellbaren Elastizitätsgrenze, etwa einer Translation ohne Gitteränderung, konnten wir nicht nachweisen.

Inwieweit die Diskrepanz unserer Beobachtungen mit den Behauptungen der Herren Ewald und Polanyi durch Verschiedenheit des Materials oder durch die ganz anderen und viel komplizierteren Verhältnisse bei Biegung gegen unsere Zug- und Druckversuche zu erklären sind, bleibt noch offen. Vielleicht liegt die Erklärung darin, daß weder die Elastizitätsgrenze noch die Festigkeit im feuchten und trockenen Zustand von Ewald und Polanyi zahlenmäßig bestimmt worden ist.

5. Auch unabhängig von einer Verfestigung durch elastische Deformation ist die Zerreißfestigkeit von Steinsalz unter Wasser viel größer als im trockenen Zustand.

Leningrad, Nov. 1924. Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Die Grenzform der hydrodynamischen Grundgleichungen der Relativitätstheorie im Falle einer unendlich großen Lichtgeschwindigkeit.

Von **G. Grünberg** in Leningrad.

(Eingegangen am 9. Januar 1925.)

Es wird abgeleitet, daß unter gewissen Voraussetzungen die vier Grundgleichungen der relativistischen Hydrodynamik in die fünf Gleichungen der klassischen Theorie, nämlich die drei Eulerschen Bewegungsgleichungen, die Energie- und die Kontinuitätsgleichung übergehen.

Setzt man in den Lorentz-Einsteinschen Transformationsformeln die Lichtgeschwindigkeit c als unendlich groß voraus, so gehen sie bekanntlich in die Galilei-Newtonschen Formeln der klassischen Mechanik über, und demgemäß gehen auch die Formeln der Relativitätstheorie in die der klassischen Mechanik über.

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, den entsprechenden Grenzübergang zum Falle einer unendlich großen Lichtgeschwindigkeit in den hydrodynamischen Gleichungen der Relativitätstheorie, die von Herglotz[1]) in ihrer allgemeinen Form hergestellt sind, durchzuführen, und daraus einige Rückschlüsse auf die Form der für die relativistische Hydrodynamik fundamentalen Größe — des kinetischen Potentials Ω[2]) zu ziehen. Es ergibt sich dabei, daß unter bestimmten Voraussetzungen, die das Verhalten einiger Ausdrücke beim unbegrenzten Anwachsen von c und die Entwickelbarkeit des kinetischen Potentials Ω in eine nach positiven und negativen Potenzen von c fortschreitende Reihe betreffen, die vier Grundgleichungen (A) der relativistischen Hydrodynamik in die fünf Gleichungen der klassischen Theorie übergehen.

Die relativistische Energiegleichung zerfällt dabei in zwei neue Gleichungen, von denen die eine der Kontinuitätsgleichung, die andere der klassischen Energiegleichung entspricht.

Die Grundgleichungen der Hydrodynamik lauten[2]):

$$(A)\quad \begin{cases} \mathfrak{v}\,.\,D_t(\varrho) + \varrho\cdot\dfrac{d\mathfrak{v}}{dt} + V\mathfrak{p} = \mathfrak{F}, & (1)\\[2ex] D_t(\varrho) = \dfrac{1}{c^2}\cdot\left\{(\mathfrak{F}\mathfrak{v}) + Q + \dfrac{\partial p}{\partial t}\right\}. & (2) \end{cases}$$

[1]) Ann. d. Phys. **36**, 493, 1911. Über die Mechanik des deformierbaren Körpers vom Standpunkt der Relativitätstheorie.

[2]) l. c.

Die hier vorkommenden Größen haben folgende Bedeutungen:

$\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit;

p der Druck;

ϱ die Dichte der Flüssigkeit;

$\mathfrak{F}$ die auf die Einheit des tatsächlichen Volumens wirkende Kraft;

Q die in der Zeiteinheit zur Einheit des tatsächlichen Volumens zugeführte Wärme;

$$D_t(\psi) = \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial(\psi \mathfrak{v}_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\psi \mathfrak{v}_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\psi \mathfrak{v}_z)}{\partial z} = \frac{\partial \psi}{\partial t} + \operatorname{div} \psi \mathfrak{v}.$$

$$\frac{d\mathfrak{a}}{dt} = \frac{\partial \mathfrak{a}}{\partial t} + (\mathfrak{v}\nabla)\mathfrak{a}.$$

p und ϱ sind in folgender Weise mit dem kinetischen Potential Ω verbunden:

$$p = \frac{\partial \Omega}{\partial \Delta}. \tag{3}$$

$$\varrho = \frac{\Delta \frac{\partial \Omega}{\partial \Delta} - \Omega}{c^2 \Delta \left(1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}\right)}. \tag{4}$$

Führt man in den letzten Ausdruck die Energiedichte E

$$E = \frac{\Delta \frac{\partial \Omega}{\partial \Delta} - \Omega}{\Delta \left(1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}\right)} - \frac{\partial \Omega}{\partial \Delta} \tag{5}$$

ein, so bekommt ϱ die Gestalt:

$$\varrho = \frac{E + p}{c^2}. \tag{6}$$

Bevor wir zur Grenze $c = \infty$ übergehen, machen wir folgende Voraussetzungen:

I. Strebt c der Unendlichkeit zu, so streben dabei die Größen p und ϱ den endlichen Grenzwerten p_∞ und ϱ_∞ zu, d. h.

$$\alpha) \lim_{c \to \infty} p = p_\infty.$$

$$\beta) \lim_{c \to \infty} \varrho = \varrho_\infty = \lim_{c \to \infty} \frac{E}{c^2}.$$

$\left(\text{denn es ist } \lim_{c \to \infty} \frac{p}{c^2} = 0 \text{ infolge der Voraussetzung } \alpha\right)$, und die Größe

$$\alpha = c^2(\varrho - \varrho_\infty)$$

geht gegen den endlichen Grenzwert α_∞:

$$\alpha_\infty = \lim_{c\to\infty} \alpha = \lim_{c\to\infty} c^2(\varrho - \varrho_\infty) = \lim_{c\to\infty}\left(E + p - c^2 \cdot \lim_{c\to\infty}\frac{E}{c^2}\right),$$

zu [1]).

II. Außerdem wollen wir annehmen, daß die Art, wie diese Größen sich ihren Grenzwerten nähern, derart ist, daß die Zeichen der Differentiation (nach den Koordinaten und nach der Zeit) und der Grenzwertbildung vertauschbar sind, d. h.

$$\lim_{c\to\infty}\frac{\partial}{\partial x_i}\psi = \frac{\partial}{\partial x_i}\lim_{c\to\infty}\psi = \frac{\partial \psi_\infty}{\partial x_i}, \quad i = 1, 2, 3, 4,$$

[ψ bezeichnet eine der Größen p, ϱ, $c^2(\varrho - \varrho_\infty)$]. Wir führen dann noch die Bezeichnungen

$$\mathfrak{v}_\infty = \lim_{c\to\infty}\mathfrak{v},$$

$$\mathfrak{F}_\infty = \lim_{c\to\infty}\mathfrak{F}.$$

ein (die Existenz dieser Grenzwerte folgt unmittelbar aus ihrer physikalischen Bedeutung).

Darauf wenden wir uns zur Betrachtung des Grenzübergangs selber. Wir beginnen mit der Gleichung (2). Der Faktor

$$(\mathfrak{F}\mathfrak{v}) + Q + \frac{\partial p}{\partial t}$$

---

[1]) Die Annahme, daß der Grenzwert $\lim_{c\to\infty}\frac{E}{c^2}$ existiert, ist plausibel, da die Energie dem Relativitätsprinzip gemäß stets eine Größe von der Ordnung c^2 ist, z. B. für einen materiellen Punkt von der Ruhmasse m^0

$$E = \frac{m^0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}} = m^0 c^2 + \frac{1}{2} m^0 \mathfrak{v}^2 + \frac{1}{c^2}\{\cdots\},$$

woraus

$$\lim_{c\to\infty}\frac{E}{c^2} = m^0$$

folgt.

Was die Existenz des Grenzwertes $\lim_{c\to\infty}\left(E + p - c^2 \lim_{c\to\infty}\frac{E}{c^2}\right)$ oder, was dasselbe ist, von $\lim_{c\to\infty}\left(E - c^2 \cdot \lim_{c\to\infty}\frac{E}{c^2}\right)$ (da $\lim_{c\to\infty} p = p_\infty$) anbetrifft, so finden wir im Falle eines isolierten materiellen Punktes aus der obigen Formel:

$$\lim_{c\to\infty}\left(E - c^2 \cdot \lim_{c\to\infty}\frac{E}{c^2}\right) = \lim_{c\to\infty}\left(m^0 c^2 + \frac{1}{2} m^0 \mathfrak{v}^2 + \frac{1}{c^2}\{\cdots\} - m^0 c^2\right)$$

$$= \frac{1}{2} m^0 \mathfrak{v}^2,$$

d. h. in diesem Falle existiert auch dieser Grenzwert.

ist eine endliche Größe, wie aus seiner physikalischen Bedeutung folgt. Deshalb haben wir:

$$\lim_{c\to\infty} D_t(\varrho) = \lim_{c\to\infty} \frac{(\mathfrak{F}\mathfrak{v}) + Q + \dfrac{\partial p}{\partial t}}{c^2} = 0,$$

und da gemäß der Voraussetzung (I)

$$\lim_{c\to\infty} \varrho = \varrho_\infty,$$

und nach der Voraussetzung (II)

$$\lim_{c\to\infty} D_t(\varrho) = D_t(\lim_{c\to\infty} \varrho) = D_t(\varrho_\infty)$$

ist, so bekommt die obige Gleichung die Gestalt;

$$D_t(\varrho_\infty) = 0, \tag{7}$$

d. h.

$$\frac{\partial \varrho_\infty}{\partial t} + \operatorname{div} \varrho_\infty \cdot \mathfrak{v}_\infty = 0\ ^{1}).$$

Dies ist nichts anderes als die Kontinuitätsgleichung der gewöhnlichen Hydrodynamik.

Zur Grenze $c = \infty$ in der Gl. (1) übergehend, bekommt man:

$$\lim_{c\to\infty} \mathfrak{v} \cdot D_t(\varrho) + \lim_{c\to\infty} \varrho \frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \lim_{c\to\infty} \nabla p = \lim_{c\to\infty} \mathfrak{F},$$

was mittels der Voraussetzungen (I) und (II) und der Gleichung (7) zu

$$\varrho_\infty \cdot \frac{d\mathfrak{v}_\infty}{dt} + \nabla p_\infty = \mathfrak{F}_\infty, \tag{8}$$

d. h.

$$\varrho_\infty \cdot \left\{ \frac{\partial \mathfrak{v}_\infty}{\partial t} + (\mathfrak{v}_\infty \nabla)\, \mathfrak{v}_\infty \right\} + \nabla p_\infty = \mathfrak{F}_\infty$$

führt. Dies ist die klassische Bewegungsgleichung in der Eulerschen Form.

Subtrahieren wir Gleichung (7) von der Gleichung (2), multiplizieren sie weiter mit c^2 und gehen zur Grenze $c = \infty$ über:

$$\lim_{c\to\infty} D_t[c^2(\varrho - \varrho_\infty)] = \lim_{c\to\infty} \left[(\mathfrak{F}\mathfrak{v}) + Q + \frac{\partial p}{\partial t} \right] = (\mathfrak{F}_\infty \mathfrak{v}_\infty) + Q_\infty + \frac{\partial p_\infty}{\partial t} = D_t[\lim_{c\to\infty} c^2(\varrho - \varrho_\infty)] = D_t(\alpha_\infty).$$

[1]) Im folgenden wollen wir uns des Zeichens ∞ bei irgend einer Größe stets bedienen, um dadurch den Wert zu bezeichnen, den sie annimmt, wenn $c = \infty$ gesetzt wird (alle Größen, die in den Grundgleichungen vorkommen, sind, allgemein gesprochen, Funktionen der Größe $1/c^2$).

so wird:

$$D_t(\alpha_\infty) = (\mathfrak{F}_\infty \cdot \mathfrak{v}_\infty) + Q_\infty + \frac{\partial p_\infty}{\partial t}. \tag{9}$$

Formt man die rechte Seite dieser Gleichung mittels der Gleichung (8) um, so erhält man:

$$D_t(\alpha_\infty) = \varrho_\infty \cdot \left(\mathfrak{v}_\infty \cdot \frac{d\mathfrak{v}_\infty}{dt}\right) + (\mathfrak{v}_\infty \cdot \nabla p_\infty) + Q_\infty + \frac{\partial p_\infty}{\partial t}$$

$$= \varrho_\infty \cdot \left(\mathfrak{v}_\infty \cdot \frac{d\mathfrak{v}_\infty}{dt}\right) + Q_\infty + \frac{dp_\infty}{dt}. \tag{10}$$

Um α_∞ zu berechnen, wollen wir voraussetzen, daß E sich in eine Reihe nach steigenden und fallenden Potenzen von c entwickeln läßt. Da $\lim\limits_{c\to\infty} \frac{E}{c^2} = \varrho_\infty$ endlich ist, so muß die höchste in der Entwicklung vorkommende Potenz von c die zweite sein, d. h.:

$$E = \varrho_\infty \cdot c^2 + a_1 \cdot c + a_0 + \frac{a_{-1}}{c} + \frac{a_{-2}}{c^2} + \cdots. \tag{11}$$

Daraus folgt:

$$\alpha_\infty = \lim_{c\to\infty} (E + p - \varrho_\infty \cdot c^2) = p_\infty + \lim_{c\to\infty} \left(a_1 c + a_0 + \frac{a_{-1}}{c} + \cdots\right).$$

Da α_∞ und p_∞ endliche Größen sind, so muß auch die Größe

$$\lim_{c\to\infty} \left(a_1 c + a_0 + \frac{a_{-1}}{c} + \cdots\right)$$

endlich sein. Das ist aber nur dann möglich, wenn $a_1 = 0$ ist. Dies in die vorige Gleichung eingesetzt ergibt:

$$\alpha_\infty = p_\infty + a_0. \tag{12}$$

Wir tragen nun den gefundenen Wert von α_∞ in die Gleichung (10) ein:

$$D_t(a_0) + D_t(p_\infty) = \varrho_\infty \cdot \left(\mathfrak{v}_\infty \cdot \frac{d\mathfrak{v}_\infty}{dt}\right) + Q_\infty + \frac{dp_\infty}{dt},$$

d. h.

$$D_t(a_0) + p_\infty \cdot \operatorname{div} \mathfrak{v}_\infty = \varrho_\infty \cdot \left(\mathfrak{v}_\infty \cdot \frac{d\mathfrak{v}_\infty}{dt}\right) + Q_\infty. \tag{10'}$$

Das erste Glied der rechten Seite kann folgendermaßen umgeformt werden:

$$\varrho_\infty \cdot \left(\mathfrak{v}_\infty \frac{d\mathfrak{v}_\infty}{dt}\right) = \left(\mathfrak{v}_\infty \cdot \frac{\partial \mathfrak{v}_\infty}{\partial t} + (\mathfrak{v}_\infty \nabla)\,\mathfrak{v}_\infty\right) \cdot \varrho_\infty$$

$$= \frac{1}{2}\left\{\frac{\partial \mathfrak{v}_\infty^2}{\partial t} + (\mathfrak{v}_\infty \nabla\, \mathfrak{v}_\infty^2)\right\} \cdot \varrho_\infty = \frac{\varrho_\infty}{2} \cdot \frac{d\mathfrak{v}_\infty^2}{dt}.$$

Die leicht beweisbare Identität

$$D_t(\varrho_\infty \psi) = \psi \cdot D_t(\varrho_\infty) + \varrho_\infty \cdot \frac{d\psi}{dt} = \varrho_\infty \cdot \frac{d\psi}{dt},$$

wo ψ irgend eine Funktion von x, y, y, t bezeichnet, heranziehend, bekommt man:

$$\varrho_\infty \cdot \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\mathfrak{v}_\infty^2\right) = D_t\left(\frac{1}{2}\varrho_\infty \mathfrak{v}_\infty^2\right) = \varrho_\infty \cdot \left(\mathfrak{v}_\infty \cdot \frac{d\mathfrak{v}_\infty}{dt}\right).$$

Dies in Gleichung (10') eingesetzt liefert:

$$D_t(a_0) + p_\infty \cdot \operatorname{div} \mathfrak{v}_\infty = D_t(\tfrac{1}{2}\varrho_\infty \cdot \mathfrak{v}_\infty^2) + Q_\infty \qquad (13)$$

Alle Glieder dieser Gleichung, außer dem ersten, haben eine anschauliche Bedeutung, nämlich: $p_\infty \cdot \operatorname{div} \mathfrak{v}_\infty$ stellt die Arbeit dar, die von der Volumeneinheit der Flüssigkeit in der Zeiteinheit gegen die Druckkräfte geleistet wird, $D_t(\frac{1}{2}\varrho_\infty \mathfrak{v}_\infty^2)$ bedeutet die in der Zeit- und Volumeneinheit berechnete Änderung der kinetischen Energie der Flüssigkeit. ϱ_∞ ist die in der Zeit- und Volumeneinheit berechnete zugeführte Wärme.

Daraus ist ersichtlich, daß wenn der Gleichung (13) etwas in der klassischen Hydrodynamik entsprechen soll, es unbedingt die Gleichung der Energiezufuhr (Energiegleichung) sein muß. Diese letzte hat die Form

$$D_t(E_0) + p_\infty \cdot \operatorname{div} \mathfrak{v}_\infty = Q_\infty [1]. \qquad (14)$$

wo E_0 die Dichte der inneren Energie bedeutet.

Diese Gleichung von der Gleichung (13), die man auch in der folgenden Form

$$D_t(a_0 - \tfrac{1}{2}\varrho_\infty \mathfrak{v}_\infty^2) + p_\infty \cdot \operatorname{div} \mathfrak{v}_\infty = Q_\infty \qquad (13')$$

schreiben kann, subtrahierend, bekommen wir:

$$D_t(a_0 - \tfrac{1}{2}\varrho_\infty \mathfrak{v}_\infty^2 - E_0) = 0 \qquad (15)$$

Es sei ψ die allgemeine Lösung der Gleichung

$$D_t(\psi) = \frac{\partial \psi}{\partial t} + \operatorname{div} \psi \mathfrak{v}_\infty = 0.$$

Dann gibt Gleichung (15)

$$a_0 = E_0 + \tfrac{1}{2}\varrho_\infty \mathfrak{v}_\infty^2 + \psi. \qquad (16)$$

[1]) Diese Gleichung erhält man so: der erste Hauptsatz der Wärmetheorie auf ein bestimmtes Teilchen der Flüssigkeit angewandt, ergibt:

$$\Delta Q' = \Delta E_0' + p \Delta v,$$

wo v das Volumen des Teilchens, E_0' seine innere Energie, p den Druck, Q' die während der unendlich kleinen Zeit Δt zugeführte Wärme bedeuten. Zu der Zeit- und Volumeneinheit übergehend und beachtend, daß die Änderung der inneren Energie gleich $D_t\left(\frac{E_0'}{v}\right) = D_t(E_0)$ ist, wo E_0 die Dichte der inneren Energie bezeichnet, und die Änderung der Volumeneinheit in der Zeiteinheit gleich $\operatorname{div} \mathfrak{v}$ ist, bekommt man: $Q = D_t(E_0) + p \operatorname{div} \mathfrak{v}$, wobei Q die der Zeit- und Volumeneinheit zugeführte Wärme bezeichnet. Dies ist die Formel (14).

Die Werte

$$a_1 = 0$$
$$a_0 = E_0 + \tfrac{1}{2}\varrho_\infty \mathfrak{v}_\infty^2 + \psi$$

in die Formel (11) einsetzend, erhält man:

$$E = \varrho c^2 + E_0 + \tfrac{1}{2}\varrho_\infty \mathfrak{v}_\infty^2 + \psi + 0\left(\frac{1}{c}\right). \tag{11'}$$

Die physikalische Bedeutung der einzelnen Glieder auf der rechten Seite ist die folgende:

$\varrho_\infty c^2$ stellt die latente Energie dar, die der Masse ϱ_∞ entspricht. E_0 ist die Dichte der inneren Energie im Sinne der klassischen Thermodynamik. Endlich ist $\frac{1}{2}\varrho_\infty \mathfrak{v}_\infty^2$ die kinetische Energie, welche der Flüssigkeitsmasse ϱ_∞, die sich mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ bewegt, zukommt.

Was nun das ψ anbelangt, so ist es für die relativistische Dynamik der kontinuierlichen Medien spezifisch und hat nichts analoges, weder in der klassischen Hydrodynamik noch in der relativistischen Mechanik eines materiellen Punktes.

Die übrigen Glieder werden wenigstens von der Ordnung $1/c$ sein.

In ganz entsprechender Weise können wir die Entwicklung des kinetischen Potentials Ω in eine Reihe durchführen; nämlich von der Bedingung

$$\varrho_\infty = -\lim_{c\to\infty}\frac{\Omega}{\Delta c^2}$$

ausgehend, bekommen wir für Ω die Entwicklung

$$-\frac{\Omega}{\Delta} = \varrho_\infty c^2 + b_1 c + b_0 + 0_1\left(\frac{1}{c}\right). \tag{17}$$

Hieraus und aus der Gleichung (4) folgt

$$c^2(\varrho - \varrho_\infty) = \frac{1}{1-\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}\left|p - \frac{\Omega}{\Delta}\right| - \varrho\, c_\infty^2$$

$$= \left|p + \varrho_\infty c^2 + b_1 c + b_0 + \cdots - \varrho_\infty c^2 + \varrho_\infty \mathfrak{v}^2\right| \frac{1}{1-\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}$$

$$= \frac{1}{1-\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}\left\{p + b_1 c + b_0 + \varrho_\infty \mathfrak{v}_\infty^2 + \cdots\right\}.$$

Da der Grenzwert

$$\lim_{c\to\infty} c^2(\varrho - \varrho_\infty) = \alpha_\infty$$

existiert, so ist $b_1 = 0$, und

$$\alpha_\infty = p_\infty + b_0 + \varrho_\infty \mathfrak{v}_\infty^2. \tag{18}$$

Den früher gefundenen Wert α_∞ aus den Gleichungen (12) und (16) hierher einsetzend, bekommen wir:

$$b_0 = E_0 - \tfrac{1}{2}\varrho_\infty \cdot \mathfrak{v}_\infty^2 + \psi. \tag{19}$$

Es ist also

$$-\frac{\Omega}{\Delta} = \varrho_\infty \cdot c^2 + E_0 - \tfrac{1}{2}\varrho_\infty \cdot \mathfrak{v}_\infty^2 + \psi + O\left(\frac{1}{c}\right) \tag{20}$$

Zusammenfassung.

Unter gewissen Voraussetzungen über die Grenzwerte der Größen p, ϱ, $c^2(\varrho - \varrho_\infty)$, $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{F}$, bei unendlich wachsendem c, geht die Gleichung (1) in die klassische Bewegungsgleichung einer idealen Flüssigkeit über und Gleichung (2) zerfällt in zwei: die Kontinuitätsgleichung und die klassische Gleichung der Wärmezufuhr.

Diese fünf Gleichungen können in bezug auf die ersten Ableitungen der fünf Größen p_∞, ϱ_∞, $\mathfrak{v}_{x\infty}$, $\mathfrak{v}_{y\infty}$, $\mathfrak{v}_{z\infty}$ nach der Zeit aufgelöst werden und deshalb kann man bei einem vorgeschriebenen Anfangszustand (bei gegebenen äußeren Kräften und Wärmezufuhr) den Zeitverlauf der Bewegung bestimmen. Ist aber c endlich, so haben wir für dieselben fünf Größen nur vier Gleichungen, so daß man bei gegebenem Anfangszustand den weiteren Verlauf der Bewegung mittels der Gleichungen (1) und (2) nicht verfolgen kann.

Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. Dr. A. Friedmann, auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternahm, für sein stetes Interesse und seine wertvollen Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches u. Röntgenologisches Institut.

Kalorimetrische Messungen in Hinblick auf Lichtdruck und Photophorese.

Von **J. Ramler †** in Wien.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1924.)

In Hinblick auf die Messungen der photophoretischen Kraft und des Lichtdruckes wird in vorliegender Arbeit eine Methode ausgearbeitet, die eine rasche und verläßlichere Schätzung der von einem konzentrierten Lichtstrahl übertragenen Energie mit Hilfe eines Vakuumkalorimeters ermöglicht.

§ 1. Einleitung. Aus der Maxwellschen elektromagnetischen Lichttheorie folgt, daß „in einem Medium, in dem sich eine Lichtwelle fortpflanzt, in der Fortpflanzungsrichtung des Strahles ein Druck ausgeübt wird, der an jeder Stelle numerisch gleich groß ist, wie die daselbst eingestrahlte auf die Volumeinheit bezogene Energie“ [1]). Der Lichtdruck ergibt sich zu:

$$p = \frac{E}{C}(1 + \varrho),$$

wobei E die pro Zeiteinheit auffallende Energie, C die Lichtgeschwindigkeit und ϱ das Reflexionsvermögen bedeutet (welches für die absolute schwarze Fläche gleich Null ist).

Andererseits wird der bestrahlte Körper durch die absorbierte Energie erwärmt, wobei die entstandene Wärme in ungleichförmiger Temperaturverteilung auf das umgebende Gas übergeht und so mechanische Impulse an die Körper im Gase überträgt; es entstehen die sogenannten Radiometerkräfte.

Lebedew [2]), der als erster das Maxwellsche Experiment im höheren Vakuum (etwa 10^{-4} mm Hg) anstellte, kam zu dem Resultat, daß der Lichtdruck bei dem von ihm erreichten Gasdruck von Radiometerkräften unabhängig ist. Nichols und Hull [3]) arbeiteten bei mäßigen Verdünnungen des Gases und glaubten durch kurze Bestrahlungen die Radiometereffekte auf ein Minimum gebracht zu haben. Mit der Entdeckung der Photophorese durch Ehrenhaft [4]) wurde die inzwischen in den Hintergrund getretene Frage wieder aufgerollt. Es war der Gedanke nahe, daß die beiden erwähnten Effekte im allgemeinen bisher quanti-

[1]) Maxwell, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus II., S. 547, deutsche Ausgabe von Weinstein 1883.

[2]) P. Lebedew, Ann. d. Phys. **6**, 433, 1901.

[3]) Nichols und Hull, ebenda **12**, 225, 1903.

[4]) F. Ehrenhaft, ebenda **56**, 81, 1918.

tativ voneinander nicht isoliert wurden. In der Tat fanden Westphal und Gerlach[1]) in dem von Lebedew verwendeten Vakuum noch beträchtliche Radiometerwirkungen an Platten. In einer jüngst erschienenen Arbeit glaubt Golsen[2]) durch Erreichung eines Grenzvakuums von 10^{-6} mm Hg alle Radiometerstörungen beseitigt und das Problem gelöst zu haben. Auch die theoretischen Untersuchungen, wie die von F. Michaud[3]), Satyendra N. Ray[4]), P. Epstein[5]), Rubinowicz[6]), Laski-Zerner[7]), T. Terada[8]), Halpern[9]) vermochten über die Erscheinungen der Photophorese keinen mit den festgestellten experimentellen Tatsachen übereinstimmenden Aufschluß zu geben.

Das Problem des Lichtdruckes zerfällt in zwei Teile:

1. Die genaue Messung der ponderomotorischen Kraft, d. h. die experimentelle Isolierung des tatsächlichen Lichtdruckes; dies ist aber einwandfrei bisher nicht gelungen.

2. Die Messungen der absoluten Energie des auffallenden Strahles. Um einen Vergleich anstellen zu können, inwiefern der beobachtete Strahlungsdruck mit der Energiedichte übereinstimmt, ist die Kenntnis der Energie der Strahlung, welche den Impuls überträgt, notwendig.

Folgende Abhandlung soll sich nur mit dem zweiten Teile beschäftigen. Von allen bisher bekannten Methoden der Messung strahlender Energie ist keine in jeder Hinsicht befriedigend. Die empfindlichste Methode ist bekanntlich die bolometrische. Sie beruht auf der Eigenschaft der Metalle, bei Temperaturänderungen ihren elektrischen Widerstand zu ändern. Trotz der begrifflichen Einfachheit der Methode hat sie sich bei der praktischen Durchführung als sehr zeitraubend erwiesen. Das Bolometer selbst muß vor Luftströmungen und anderen schädlichen Temperatureinflüssen auf das sorgfältigste geschützt werden. So wurden Vakuumbolometer von Lummer und Kurlbaum[10]), Warburg[11]) u. a. konstruiert.

---

[1]) W. Gerlach und W. H. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 218, 1919; W. H. Westphal, ZS. f. Phys. **1**, 92, 1920.
[2]) A. Golsen, Ann. d. Phys. **78**, 624, 1924.
[3]) F. Michaud, C. R. **168**, 770, 1919.
[4]) Vortrag, gehalten auf dem Naturforschertag zu Nagpur (Indien).
[5]) P. Epstein, Mitt. d. phys. Ges. Zürich **19**, 30, 1919.
[6]) A. Rubinowicz, Ann. d. Phys. **62**, 621 und 716, 1920.
[7]) G. Laski und F. Zerner, ZS. f. Phys. **1**, 224, 1920; **11**, 411, 1921.
[8]) T. Terada, Proc. Phys. Math. Soc. of Japan (3) **4**, 67, 1922.
[9]) O. Halpern, Ann. d. Phys. **73**, 457, 1924.
[10]) Lummer und Kurlbaum, Wied. Ann. **46**, 204, 1892.
[11]) Warburg, Ann. d. Phys. **24**, 25, 1907; **40**, 628, 1913.

Der Zweck dieser Untersuchung ist, eine handliche und einfache Methode für die vielen Fälle, wo es sich um eine möglichst rasche und trotzdem einwandsfreie Abschätzung der Energie des auffallenden Strahles handelt, anzugeben. Die kalorimetrischen Methoden von Lebedew waren bereits von Ehrenhaft als unzulänglich erkannt worden[1]). Auf diese soll noch in der Arbeit näher eingegangen werden. Es erschien also wünschenswert, die Energiemessungen des Strahles, der die Photophorese kleiner Probekörper hervorrief, nach dem alten Verfahren nochmals aufzunehmen und womöglich dieses Verfahren in zweckmäßiger Weise zu verbessern.

§ 2. Die Versuchsanordnung. Die Versuche wurden an derselben Apparatur, an der Ehrenhaft seine Arbeit über die Photophorese ausgeführt hat, unternommen. Als Lichtquelle diente die von ihm benutzte, selbstregulierende Gleichstrombogenlampe (20 bis 25 Amp.). Die beiden Kohlenelektroden waren in zwei Richtungen verstellbar; der Strahlengang konnte jederzeit reguliert werden. Der Lichtstrahl trat durch eine röhrenförmige Blende aus, passierte drei Apochromatlinsen und wurde sodann von einem Beleuchtungsobjektiv konvergent gemacht[2]). Der Ehrenhaftsche Kondensator wurde durch ein Kalorimeter ersetzt, das den Strahl auffing. Die zu bestrahlende Fläche des verwendeten Kalorimeters wurde mit einer sehr feinen, gleichmäßig tiefschwarzen Rußschicht, die aus Terpentinöl erzeugt wurde, bedeckt. Mittels dreier Verstellschrauben läßt sich der Strahl auf die absorbierende Fläche des Kalorimeters scharf einstellen. Im Strahlengange befand sich eine Blende, die vom Beobachtungstische aus elektromagnetisch ausgelöst werden konnte. Die Distanz zwischen Bogenlampe und Kalorimeter betrug 83 cm. Die Abschirmung der diffusen Wärmestrahlung der Bogenlampe war ausreichend durchgeführt. In einer Entfernung von etwa 2 m befand sich auf dem Beobachtungstische außer dem bereits erwähnten Auslöser ein Fernrohr, mit welchem die Veränderungen der Quecksilbersäule in den Thermometern wahrgenommen werden konnten, sowie ein Amperemeter im Stromkreis der Bogenlampe, welches die etwaigen Schwankungen der Bogenlampenstromstärke abzulesen gestattete.

§ 3. Die Messungen. Die Energie des Strahles wird gemessen, indem man sie einer absorbierenden Fläche in Form von Energiewärme

[1]) Ehrenhaft sagt darüber: . . . . die Messungen können an Sicherheit ihres Resultates mit den übrigen in dieser Schrift eingeschlagenen Methoden kaum in eine Reihe gestellt werden. Ehrenhaft, l. c. S. 118.

[2]) Zeichnung des Strahlenganges sowie die Angaben der Brennweiten der Linsen, siehe Ehrenhaft, l. c. S. 85.

zuführt. Um bloß die Energie des Strahles messen zu können, muß das Kalorimeter in eine Umgebung konstanter Temperatur gebracht werden. Schon bei den Vorversuchen fiel es auf, daß die erste Methode von Lebedew, die Bestrahlung des Kalorimeters in Luft, ohne eigene Vorsichtsmaßregeln, also in einer thermisch undefinierten Umgebung, vollständig unverläßlich ist; denn selbst die Wärmestrahlung, die von diffusem Licht der Bogenlampe herrührt, genügt, um Konvektionsströme hervorzurufen, die die Messung fälschen. Daher wurde dieses erste Verfahren nicht zur Anwendung gebracht. Lebedew war sich vermutlich dieses Umstandes bewußt, denn er schützt das Kalorimeter in seiner zweiten Methode durch ein Wasserbad. Verfasser schließt sich anfangs diesem Verfahren an, bemerkt aber gleich — wie später noch ausgeführt wird —, daß sich auch dieses Verfahren als mangelhaft erwies. Dies veranlaßte den Autor, ein neues Verfahren auszuarbeiten.

Es wurden also zwei verschiedene Meßmethoden angewandt:

Die eine war die Wasserbadmethode, die der zweiten Methode von Lebedew nachgebildet wurde[1]). In einem Wasserbade von etwa $^3/_4$ Liter Wasser befand sich ein Kupferblockkalorimeter[2]) vom Gewichte 11,386 g und vom Gesamtwasserwerte von 1,375 gcal. Um die Empfindlichkeit des Kalorimeters zu vergrößern, kam noch ein zweites Kalorimeter zur Verwendung. Dieses bestand im wesentlichen aus einem Kupferblech[2]) vom Gewichte 0,232 g und Gesamtwasserwerte 0,524 gcal, das sich in einem aus Asbestpappe hergestellten Zylinder befand, der ganz geschlossen war. (Fig. 3). In die vertikale Bohrung des Kalorimeters konnte ein Zehntelgradthermometer eingeführt werden. Der Zwischenraum war mit Quecksilber ausgefüllt. Ein zweites Thermometer, das gegen das erste geeicht war, gab die Temperatur des Wasserbades an, um eine Korrektur in Hinsicht auf die jeweilige Temperatur der Umgebung vornehmen zu können.

Bei den Messungen wurde folgender Vorgang eingehalten. Nach Einschalten der Bogenlampe wurde die Bestrahlung des Kalorimeters erst dann vorgenommen, wenn die beiden Kohlen stationär brannten. Jede Messung war aus einem noch später zu erörternden Grunde von kurzer Dauer (etwa 7 bis 10 Minuten). Der Strahlengang mußte stets beobachtend verfolgt werden, denn bei geringster Verschiebung desselben war die Messung unmöglich. Das konzentrierte Lichtbündel fiel bei senkrechter Inzidenz auf die absorbierende Fläche auf, wobei das Ansteigen

[1]) P. Lebedew, l. c. S. 445.

[2]) Im folgenden mit Kalorimeter A bzw. B bezeichnet.

der Temperatur am Thermometer jede Minute, bei größeren Temperaturanstiegen jede 30 Sekunden abgelesen wurde. Die Erwärmungsgeschwindigkeit ist keine Konstante, sie nimmt mit der Zeit ab, bis die Energieaufnahme und -abgabe gleich geworden sind und ein stationärer Zustand eingetreten ist. Um die verlorengegangenen Energiemengen zu korrigieren, wurde nach Lebedew der Strahlengang abgeblendet und die Abkühlungsgeschwindigkeit gemessen, indem der Temperaturabstieg am Thermometer aufgezeichnet wurde.

Die pro Minute beobachteten Temperaturanstiege bzw. -abstiege wurden, wie üblich, als Funktion der Zeit graphisch dargestellt, und zwar als Ordinaten die Temperaturanstiege, als Abszissen die entsprechenden Zeiten (Fig. 1 und 2). An die Kurven wurden Tangenten derart gelegt, daß sie in einzelnen Bereichen der Kurve die Temperaturanstieggeschwindigkeit darstellen. Die Schnittpunkte dieser Tangenten mit

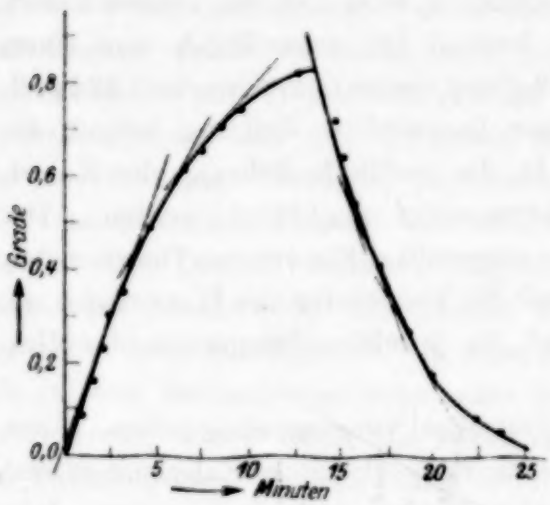


Fig. 1. Kalorimeter A.

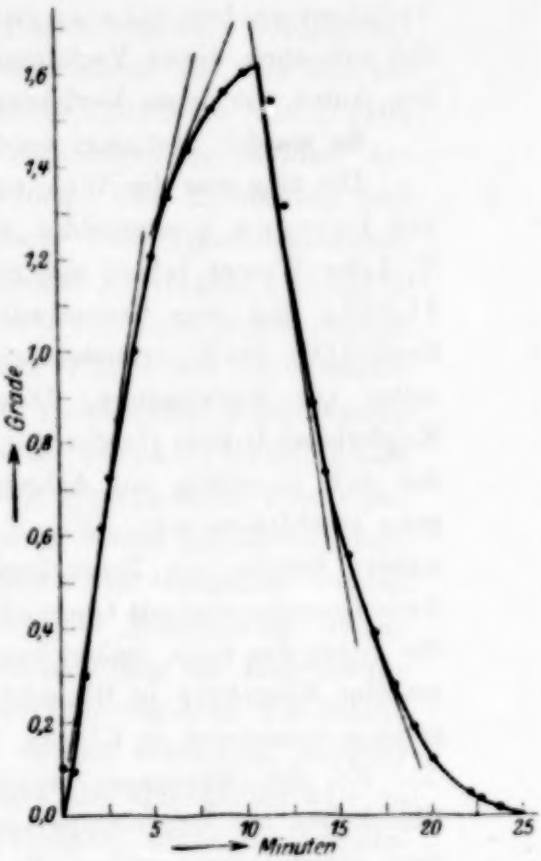


Fig. 2. Kalorimeter B.

beliebig gewählten Grenzordinaten ergeben jene Temperaturdifferenz, welche in der zu diesen zwei Ordinaten gehörenden Zeitdifferenz erreicht würde, wenn die beiden Geschwindigkeiten konstant wären. Die Summe der beiden Differenzen ergibt die gesamte auf Verluste korrigierte Temperaturerhöhung des Kalorimeters. Das Zurückbleiben des Temperaturwertes in der ersten Minute der Bestrahlung sowie gleich nach dem Ab-

blenden wurde sowohl am Anfang der Erwärmung als auch der Abkühlung dadurch korrigiert, daß die Kurve an den betreffenden Stellen entsprechend extrapoliert wurde.

Wiewohl diese Wasserbadmethode nach Lebedew sehr einfach ist, ist sie dennoch nicht immer verläßlich genug, um die Messung beliebig reproduzieren zu können. Bei Temperaturschwankungen der Umgebung von etwa 1°C ist die Korrektion des Wasserbades (wie es Lebedew gemacht hat) infolge der Verschiedenheit der Temperaturanstieggeschwindigkeit des Wassers und der Luft nicht zulässig. Von einer ganzen Reihe von Messungen konnten daher nur jene in Betracht gezogen werden, die nur bei ganz stationärem Zustande ausgeführt wurden. Solche Messungen ergaben stets reproduzierbare Energiewerte, während bei Temperaturschwankungen der Umgebung trotz der Korrektion des Wasserbades erhebliche Abweichungen der Werte bei verschiedenen Messungen zu verzeichnen waren. So z. B. ergaben Messungen bei konstanter Bogenlampenstromstärke von 23 Amp. bei konstanter Temperatur der Umgebung für die pro Minute gemessene Temperaturerhöhung Werte wie: 0,09; 0,09; 0,09; 0,1; 0,1; 0,1°C, während sich bei Temperaturschwankungen der Umgebung Werte wie: 0,05; 0,08; 0,08; 0,13°C pro Minute ergaben.

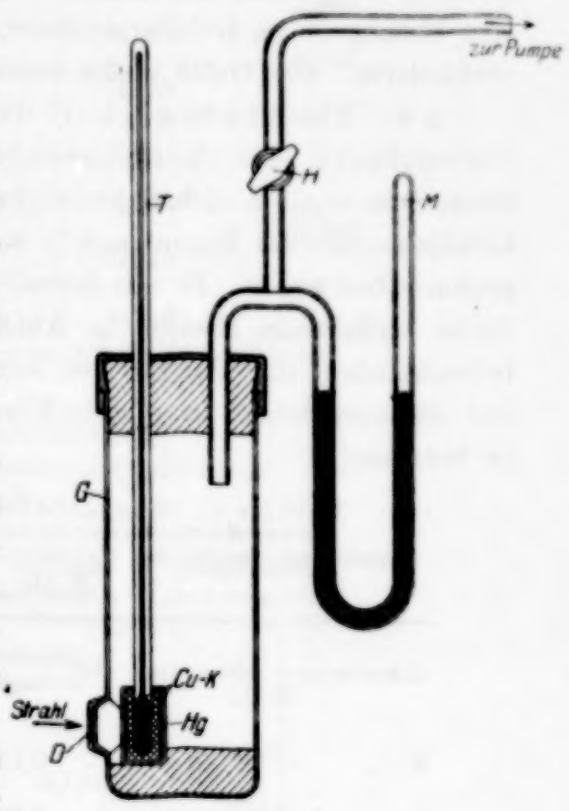


Fig. 3.

Die Vakuummethode: Um von der Temperatur der Umgebung unabhängig zu sein und um feststellen zu können, ob die Korrektur der Umgebungstemperatur richtig angebracht war, wurde eine zweite Methode ausgearbeitet. An Stelle des Wasserbades wurde das Kalorimeter in ein evakuiertes Gefäß gebracht. Ein Glaszylinder *G* (Fig. 3), in welchem das Kalorimeter (Cu K) justiert werden konnte, war bis auf ein kleines Deckglasfenster *D* (1,2 cm Durchmesser) versilbert. Ein Rohr, an welchem ein Manometer *M* angebracht war, führte zur Pumpe. Während der Messung war das Gefäß mit einer Filzhülle umgeben.

Das versilberte Gefäß wurde getrocknet und mit der rotierenden Gaede-Quecksilberpumpe auf 0,01 bis 0,001 mm Hg ausgepumpt. Die Energieaufnahme erwies sich im Vakuum nach 7 Minuten langer Bestrahlung als konstant, nach Abblendung ging auch der Temperaturwert am Thermometer nicht zurück. Die Temperaturanstieggeschwindigkeit konnte direkt gemessen werden. Diese sehr einfache und verläßliche Methode hatte bloß den Nachteil, daß nach einer längeren Bestrahlung eine Gasabgabe im Gefäße stattfand, welche die Fortdauer der Messung verhinderte. Das Gefäß mußte immer wieder ausgepumpt werden.

§ 4. Die Abhängigkeit der Energie des Strahles von der Stromstärke der beleuchtenden Bogenlampe. Während der Messungen ergaben sich Schwierigkeiten infolge der Schwankungen der Lichtintensität der Bogenlampe [1]), so daß die Messungen nicht immer reproduzierbar waren. Es war deshalb notwendig, die auf die Kalorimeterfläche auffallende Energie in Abhängigkeit von der Stromstärke der beleuchtenden Bogenlampe (bei konstanter Spannung) zu untersuchen und die zum Schluß berechnete Energie auf eine bestimmte Stromstärke zu beziehen.

Tabelle 1. Wasserbadmethode (nach Lebedew).

Gesamtwasserwerte der Kalorimeter A (1,375 gcal), B (0,524 gcal). Kohle „Ship".

Kalorimeter	Stromstärke	Temperaturanstieg/Min.	Energien in gcal/Min.	Energieanstieg pro 1 Amp./Min.
B . . .	15,0	0,12	0,063	
				0,010
A . . .	17,0	0,06	0,083	
				0,001
B . . .	18,0	0,16	0,084	
				0,024
A . . .	18,5	0,07	0,096	
				0,009
A . . .	23,0	0,10	0,138	
				0,006
B . . .	24,5	0,28	0,147	
				0,007
A . . .	27,0	0,12	0,165	
				0,007
A . . .	29,0	0,13	0,179	

Energieanstieg pro 1 Ampere im Mittel 0,01 gcal/Min.

[1]) Eine passende, konstante Lichtquelle wurde nicht gewählt, weil es darauf ankam, bei denselben Versuchsbedingungen, unter welchen Ehrenhaft seine Photophoresearbeit ausgeführt hat, die Energiemessungen durchzuführen.

Tabelle 2. Wasserbadmethode (nach Lebedew).
Gesamtwasserwerte der Kalorimeter A (1,375 gcal), B (0,524 gcal).
Kohle „Siemens-A".

Kalorimeter	Stromstärke	Temperaturanstieg/Min.	Energien in gcal/Min.	Energieanstieg pro 1 Amp./Min.
B . . .	15,0	0,29	0,152	
				0,006
B . . .	18,5	0,32	0,168	
				0,012
A . . .	20,5	0,14	0,193	
				0,007
B . . .	22,5	0,39	0,204	
				—
B . . .	22,5	0,39	0,204	
				0,006
B . . .	24,5	0,41	0,215	
				0,013
A . . .	27,0	0,18	0,248	

Energieanstieg pro 1 Ampere im Mittel 0,01 gcal/Min.

Tabelle 3. Vakuummethode.
Gesamtwert des Kalorimeters A (1,375 gcal).
Kohle „Ship".

Stromstärke	Temperaturanstieg/Min.	Energien in gcal/Min.	Energieanstieg pro 1 Amp./Min.
16	0,05	0,069	
			0,009
19	0,07	0,096	
			0,009
22	0,09	0,124	
			0,014
23	0,10	0,138	
			0,014
25	0,12	0,165	
			—
27	0,12	0,165	

Energieanstieg pro 1 Ampere im Mittel 0,01 gcal/Min.

Die drei vorstehenden Tabellen zeigen die Abhängigkeit der ausgestrahlten Energiemengen von der Stromstärke der beleuchtenden Bogenlampe. Man sieht, daß die ausgestrahlten Energien mit zunehmender Stromstärke größer werden. In Fig. 4 sind die Bogenlampenstromstärken als Abszissen, die ausgestrahlten Energiemengen (in gcal ausgedrückt) als Ordinaten aufgetragen.

In diesem Bereiche zeigt sich eine annähernd lineare Beziehung zwischen der Stromstärke der beleuchtenden Bogenlampe und der auf die

schwarze Fläche auffallenden Energie. Der Energiezuwachs pro 1 Ampere ergibt sich im Mittel zu 0,01 gcal. Auf diese Weise konnten die jeweils gemessenen Energiemengen reduziert werden.

Die gemessenen Energiemengen zeigten sich auch von der Art und Qualität der verwendeten Kohle abhängig. Die Konstanz der strahlenden Energie des Kohlenbogens ist von dem Abstande der Elektroden abhängig, und zwar nimmt sie mit wachsender Entfernung, die durch den Verbrauch der Kohle entsteht, ab. Die Selbstregulierung der Bogenlampe regulierte den Lichtbogen erst dann, wenn die Elektroden in einem gewissen Abstand voneinander waren. Um jedoch den größeren Schwankungen zu entgehen, war die Bestrahlung während einer Messung

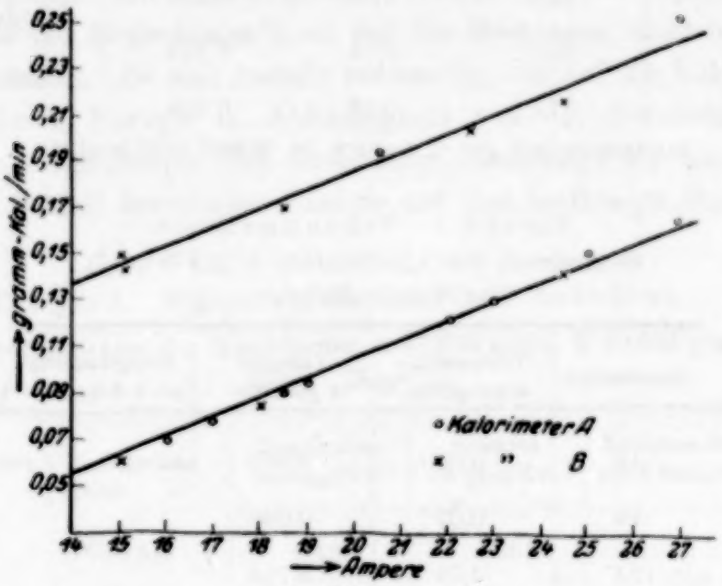


Fig. 4.

nur von kurzer Dauer. Der Verbrauch einer guten Kohle ist während 7 bis 10 Minuten ziemlich unmerklich, daher durfte eine Messung nur so lange andauern. Die in Tabelle 1 und 3 angegebenen Werte ergeben sich aus Messungen mit einer Kohle Marke „Ship"; die in Tabelle 2 angegebenen Messungen mit einer „Siemens-A"-Kohle. Die bei Verwendung der ersten Kohle gemessenen Energien sind etwa um 30 Proz. kleiner als die bei Verwendung der zweiten Kohle. Die Schwankungen des Lichtbogens sind von der Qualität der Kohle — entgegen Lebedews Annahme — viel weniger abhängig als von der Konstanz des Abstandes der Kohlenelektroden; sie betrugen, was nicht zu vermeiden war, während der kurz andauernden Messung etwa 4 bis 5 Proz. Bei Lichtdruckmessungen, wo es vor allem auf große Intensität und Konstanz der Licht-

quelle ankommt, würde sich nur eine ideal selbstregulierende Bogenlampe oder eine andere konstante Energiequelle eignen.

§ 5. Berechnung der Strahlungsenergie. Aus den Kurven (Fig. 1 und 5), die sich aus zwei verschiedenen Meßmethoden ergaben, wurde die pro Zeiteinheit am Kalorimeter auffallende Energie (wie es in § 3 ausführlich besprochen wurde) berechnet. Bei der Wasserbadmethode (Kurven in Fig. 1 und 2) wurde die aus dem Kalorimeter ausgestrahlte Energie aus der gemessenen Abstiegkurve korrigiert. Bei der zweiten Methode dagegen war das Kalorimeter durch ein Vakuum von der Umgebung isoliert. Die Erwärmungsgeschwindigkeit ergab sich einfach aus der Neigung der Geraden.

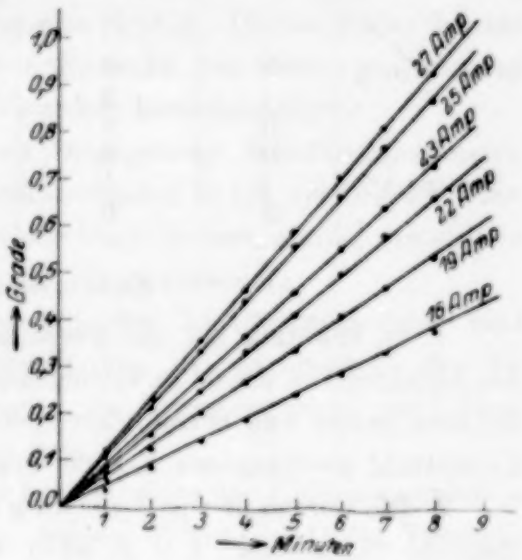


Fig. 5.

Fig. 5 zeigt uns einige solcher Geraden, die bei verschiedenen Stromstärken aufgenommen wurden. Alle Punkte liegen in den ersten 7 Minuten, bis auf den ersten Punkt (Nachgehen des Thermometers) auf einer Geraden.

Aus der auf Verluste korrigierten Erwärmungsgeschwindigkeit nach der Wasserbadmethode bzw. aus dem direkt gemessenen Temperaturanstieg pro Zeiteinheit nach der Vakuummethode und aus dem gemessenen Gesamtwasserwerte des Kalorimeters ergibt sich die auffallende Energie in absoluten Einheiten zu:

$$E = T \,.\, W \,.\, 4{,}2 \,.\, 10^7 \text{ Erg pro Sekunde,}$$

wobei T der Temperaturanstieg pro Sekunde, W der Gesamtwasserwert des Kalorimetersystems ist.

Um die Strahlungsenergie bei verschiedenen Bogenlampenkohlen miteinander vergleichen zu können, wurde bei beiden Methoden stets auf die gleiche Stromstärke reduziert. (Vgl. Tabelle 4, Rubr. 6.)

Die auf 23 Ampere reduzierten Energien ergeben sich unabhängig vom Kalorimeter und der angewandten Methode in diesem Falle bis auf 1 Proz. (bei geringerer Anzahl von Messungen bis auf 5 Proz.) genau zu

$9{,}5 \cdot 10^4$ Erg pro Sekunde bei der einen Kohlensorte, während dieselben bei der anderen Kohlensorte $1{,}5 \cdot 10^5$ Erg pro Sekunde betragen[1]).

Tabelle 4.

Kohle	Methode	Kalorimeter	Energien in Erg pro Sek.	Stromstärke	Auf 23 Ampere reduzierte Energien/Sek.
„Ship" . . .	I	A	$9{,}7 \cdot 10^4$	23	$9{,}7 \cdot 10^4$
„ . . .	I	B	$10{,}3 \cdot 10^4$	24,5	$9{,}2 \cdot 10^4$
„ . . .	II	A	$9{,}7 \cdot 10^4$	23	$9{,}7 \cdot 10^4$
„ . . .	II	B	$8{,}8 \cdot 10^4$	22	$9{,}5 \cdot 10^4$
„Siemens-A" .	I	A	$1{,}4 \cdot 10^5$	20,5	$1{,}6 \cdot 10^5$
„ .	II	B	$1{,}4 \cdot 10^5$	20,5	$1{,}4 \cdot 10^5$

Zusammenfassung.

1. In Hinblick auf die Messungen der photophoretischen Kraft und des Lichtdruckes wurde in vorliegender Arbeit eine Methode ausgearbeitet, die eine rasche und verläßlichere Schätzung der von einem konzentrierten Lichtstrahl übertragenen Energie ermöglicht.

2. Die seinerzeit von Lebedew hierzu benutzte erste kalorimetrische Methode (Lebedew, l. c. S. 445) ergab bei der Überprüfung dieser Methode, da dabei die Temperatur der Umgebung nicht berücksichtigt wurde, unrichtige Resultate.

[1]) Berechnung der Extinktionskoeffizienten für Glas und Wasser. Die bisherigen Messungen waren in Luft angestellt, d. h. im Strahlengange befand sich kein absorbierendes Medium. Um feststellen zu können, wie weit die auffallende Energie der Strahlung geändert wird, wenn sie durch ein absorbierendes Mittel hindurchgehen muß, wurden die Absorptionskoeffizienten für Glas und Wasser messend bestimmt. Aus dem Verhältnis der auffallenden Energie J vor der Absorption zu der nach der Absorption J' ergibt sich der Koeffizient aus der Formel:

$$J' = J \cdot e^{-ha}$$

(wobei a die Dicke der Schicht ist, h der sogenannte Extinktionskoeffizient, der für das absorbierende Medium eine charakteristische Konstante ist).

Tabelle 5. Bei 23 Ampere.

Absorbierendes Medium	Energien in gcal/Min.	Energien in Erg . 10^{-4} pro Sek.	Berechneter Extinktionskoeffizient
Linsensystem (L)	0,129	9,03	$h_{\text{Glas}} = 0{,}375$ cm
L + 0,6 cm Glas (G) . .	0,103	7,21	
$L + G$ + 7,6 cm H_2O . .	0,037	2,59	$h_{H_2O} = 0{,}134$ cm

Aus den in Tabelle 5 angegebenen Werten folgen die Extinktionskoeffizienten des Glases und des Wassers:

$$h_{\text{Glas}} = 0{,}375 \text{ cm}, \quad h_{H_2O} = 0{,}134 \text{ cm}.$$

3. Aber auch die zweite Methode von Lebedew (Lebedew, l. c. S. 446), bei der ein Wasserbad die Konstanz der Temperatur der Umgebung erhalten sollte, erwies sich als unverläßlich, denn infolge der ungleichzeitigen Erwärmung des Wasserbades und der nächsten Umgebung des Kalorimeters war die von Lebedew angebrachte Korrektion der Temperatur des Kalorimeters nicht immer richtig. Diesen Fehler konnte der Verfasser nur durch eine größere Auswahl von Messungen, die bei stationären Zuständen aufgenommen wurden, berücksichtigen.

4. Das in vorliegender Arbeit angegebene Vakuumkalorimeter, welches darin besteht, daß ein Kupferkalorimeter in ein versilbertes Glasgefäß durch ein Vakuum von der Umgebung isoliert wurde, ermöglicht eine rasche und sicherere Schätzung der Strahlungsenergie.

5. Die auffallenden Energiemengen des Lichtbogenstrahles sind naturgemäß in einem gewissen Bereiche von der Stromstärke der beleuchtenden Bogenlampe linear abhängig; der Energiezuwachs pro 1 Amp. beträgt beispielsweise im Mittel 0,01 gcal.

6. Die gemessenen Energien des Lichtstrahles der Kohlenbogenlampe ergaben für die optische Anordnung, bei der Ehrenhaft die Versuche über Photophorese ausgeführt hat, für verschiedenartige gleichdimensionierte Kohle verschiedene Werte: beispielsweise ergaben

die Kohle „Ship“ . . . . . $9{,}5 \cdot 10^4$ Erg/Sek.
die Kohle „Siemens-A“ . . . . . $1{,}5 \cdot 10^5$ Erg/Sek.

Bei 10 cm Wasserkühlung reduzieren sich beide Werte auf $2{,}5 \cdot 10^4$ Erg-Sek. bzw. $3{,}9 \cdot 10^4$ Erg-Sek.

7. Aus den obigen Werten der Energie folgt, daß die Messungen der Strahlungsenergie, welche Ehrenhaft nach dem Lebedewschen Verfahren ausgeführt hatte, wohl in diese Größenordnung fallen, aber doch zu hoch gegriffen scheinen; Ehrenhafts Messungen ergaben nämlich nach Absorption von 10 cm den Wert $6{,}0 \cdot 10^4$ Erg/Sek.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität, April 1924.

Bemerkung zu der Arbeit von H. Kienle und P. ten Bruggencate über die absolute Helligkeit der Plejadensterne[1]).

Von **W. Baade** in Bergedorf.

(Eingegangen am 20. Dezember 1924.)

H. Kienle und P. ten Bruggencate haben sich mit der absoluten Helligkeit der Plejadensterne beschäftigt und zu zeigen versucht, daß das Farbenhelligkeitsdiagramm dieser Sterngruppe auf die Existenz absorbierender Nebel hindeute. Eine solche Untersuchung setzt voraus, daß man die wirklichen Plejadenmitglieder von den nur in die Gruppe sich projizierenden Sternen des Vorder- und Hintergrundes trennen kann, da deren Zahl bei einem so ausgedehnten Haufen in keiner Weise vernachlässigt werden darf. Welche Rolle diese Hintergrundsterne zahlenmäßig im Gebiet der Plejadengruppe spielen, hat K. Graff[2]) näher untersucht und gezeigt, daß von der visuellen Größe 11,5 m ab 99 Proz. der Sterne Hintergrundsterne sind. Die Anzahl der physischen Mitglieder der Plejadengruppe würde danach höchstens 170 Sterne der 3. bis 12. Größe betragen.

Eine Möglichkeit, die wirklichen Plejadensterne einzeln auszusondern, bietet die gemeinsame Bewegung der Plejadengruppe (speziell der Eigenbewegungskomponente). Leider lassen sich auf diesem Wege die schwachen Mitglieder der Plejadengruppe zurzeit noch nicht mit Sicherheit aussortieren, da der als Helligkeits- bzw. Führungsfehler bekannte Effekt bei der photographischen Aufnahme von Sternhaufen sich bisher nicht hat beseitigen lassen. Eine Aussortierung nach diesem Verfahren hat R. Trümpler[3]) versucht und die Anzahl der physischen Plejadenmitglieder auf 300 bis 500 Sterne veranschlagt. Es ist aber u. a. von E. Hertzsprung[4]) darauf hingewiesen, daß diese Zahl durch Einschluß zweifelhafter Fälle sicherlich zu groß ausgefallen ist.

Es ist daher unzulässig, daß die Verfasser der obigen Arbeit darüber

---

[1]) ZS. f. Phys. **28**, 373—392, 1924.

[2]) K. Graff, Photometrische Durchmusterung der Plejaden bis zu Sternen 14. Größe, Astr. Abh. d. Hamburger Sternw. II, 3.

[3]) R. Trümpler, The physical members of the Pleiades group. Lick Bulletin 333.

[4]) E. Hertzsprung, Effective Wavelengths of stars in the Pleiades. Mémoirs de l'Acad. Roy. des Sciences de Danemark (8) **4**, 4.

hinaus sämtliche 753 Sterne des Shapleyschen-Katalogs ihrer Arbeit zugrunde legen und schließlich so argumentieren, als ob diese Sterne sämtlich der Plejadengruppe angehörten. Die auf dieser Grundlage von den Verfassern hergeleiteten Schlüsse sind unhaltbar. Es liegt nicht der geringste Grund vor, bei den Plejaden eine Absorption einzuführen, da der Teil des Farbenhelligkeitsdiagramms, der den Verfassern Schwierigkeiten bereitet hat, das typische Bild der Hintergrundsterne bietet. Daß die Sterne, die auf Grund ihrer Eigenbewegung mit Sicherheit der Plejadengruppe zugeordnet werden können, in völlig befriedigender Weise dem normalen Farbenhelligkeitsdiagramm sich einfügen, hat Hertzsprung in seiner schon zitierten ausgezeichneten Plejadenarbeit gezeigt.

Bergedorf, Hamburger Sternwarte, 15. Dezember 1924.

Bemerkungen zu der vorstehenden Kritik.

Von **H. Kienle**, Göttingen.

(Eingegangen am 14. Januar 1925.)

Wir waren bei der von uns versuchten Hypothese von den Voraussetzungen ausgegangen, daß die Zugehörigkeit der Shapleyschen Sterne zu der Gruppe der Plejaden durch die uns nicht direkt zugänglichen Untersuchungen Trümplers über die Eigenbewegungen genügend gesichert sei und daß die Shapleyschen Farbenindizes hinreichend genau seien. Wenn diese Voraussetzungen nicht zutreffen, wie Herr Baade betont — die Kritik Hertzsprungs war uns nicht bekannt und ist uns auch bisher nicht zugänglich gewesen —, dann ist unsere Hypothese zunächst, jedenfalls für die Plejaden, unnötig. Wir werden auf die Frage zurückkommen, sobald umfangreicheres und besseres Material zur Verfügung steht.

Über ein Pseudohochvakuum.

Von **A. Günther-Schulze** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1924.)

Wehnelt-Hochspannungsgleichrichter, die eine mit Erdalkalioxyd bedeckte Kathode aus Iridiumband besitzen und mit Argon geringen Druckes gefüllt sind, zeigen nach längerer Betriebsdauer ein ausgesprochenes Pseudohochvakuum. Obwohl die Glühkathode noch hinreichend wirksam und noch genügend Argon vorhanden ist, gelingt es selbst mit einer Spannung von 6000 Volt nicht mehr, sie zum Zünden zu bringen, während sie in ungebrauchtem Zustande bereits bei 400 Volt zünden. — Mit derartigen, ein Pseudohochvakuum zeigenden Gleichrichtern wurde eine Anzahl Versuche angestellt, welche zu dem Schluß führten, daß weder Veränderungen der Elektroden noch des Gases die Ursache dieses Pseudohochvakuums sind, sondern daß diese in statischen Ladungen auf den Gefäßwänden zu suchen ist, die das elektrische Feld zwischen den Elektroden abschirmen und dadurch das Einsetzen der Entladung vereiteln. Bei ungebrauchten Gleichrichtern werden diese Ladungen durch die Leitfähigkeit der stets auf den Glaswänden vorhandenen Wasserhaut abgeleitet und dadurch unschädlich gemacht. Je länger die Gleichrichter jedoch im Betriebe sind, um so mehr wird die Wasserhaut durch die Zerstäubung der Erdalkalioxyde der Kathode teils mechanisch überdeckt, teils chemisch aufgezehrt. Je mehr sie verschwindet, um so schwieriger wird die Ableitung der Wandladungen und um so höher steigt die Zündspannung, bis sie die Betriebsspannung von 6000 Volt erreicht und das Pseudohochvakuum vollständig ausgebildet ist. Einleiten von Wasserstoff beseitigt es wieder, weil dieser sich mit dem stets im Gefäß in reduzierbarer Form vorhandenen Sauerstoff zu Wasser verbindet, das eine neue Wasserhaut bildet.

Von einem Pseudohochvakuum spricht man, wenn ein gasgefülltes Entladungsrohr durch eine bestimmte Behandlung — in der Regel durch Dauerbelastung — so verändert wird, daß selbst bei hohen angelegten Spannungen kein Strom mehr durch das Rohr geht und dergestalt ein hohes Vakuum vorgetäuscht wird, während nach dem im Gefäß vorhandenen Gasdruck eine Entladung bei einer viel niedrigeren Spannung zu erwarten ist.

Von früheren Beobachtungen seien erwähnt:

1. S. Ratner[1]) führte die von ihm an Röntgenröhren beobachtete Erscheinung auf eine Polarisation der Kathode zurück.

2. A. Janitzki[2]) folgert aus seinen Versuchen, daß gerade die Anode der maßgebende Teil sei, und daß das Pseudohochvakuum immer dann aufträte, wenn die Anode vollkommen gasfrei geworden sei.

---

[1]) S. Ratner, Phil. Mag. **43**, 193, 1922.

[2]) A. Janitzki, ZS. f. Phys. **11**, 22, 1922.

3. P. Knipping[1]) hat eine ausführliche Darstellung der Erscheinung gegeben, deren Analyse ihn zu der Ansicht führt, daß es sich beim Pseudohochvakuum um eine Veränderung des Gases handelt, daß nämlich dem Gase durch die Dauereinschaltung allmählich ein Stoff entzogen würde, der zur Entladung unbedingt nötig, und daß dieser Stoff Wasserstoff sei, dessen Protonen infolge ihrer außerordentlich geringen Größe ganz besondere Eigenschaften besäßen, die zum Zustandekommen einer Gasentladung schlechterdings unerläßlich seien.

Sicherlich finden sich viele weitere Bemerkungen über das Pseudohochvakuum in Arbeiten verstreut, die andere Ziele verfolgen, da es bei

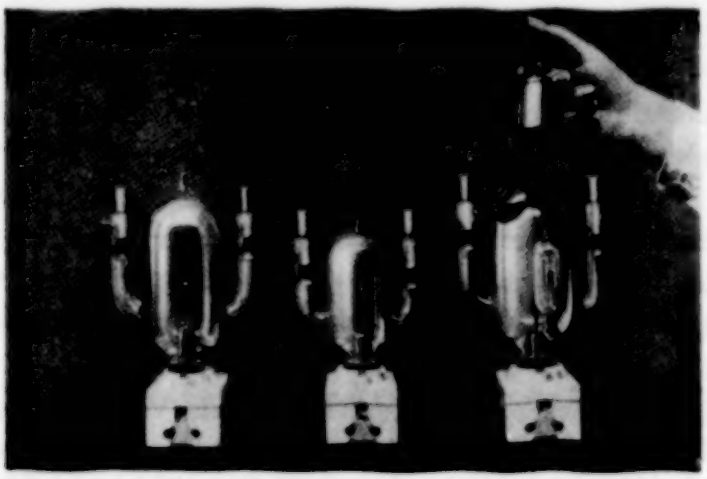


Fig. 1.

der Untersuchung von Gasentladungen vielfach störend auftritt, doch ist eine Klärung der Ursachen des Pseudohochvakuums bisher meines Wissens nicht erfolgt.

Ein besonders krasser Fall des Pseudohochvakuums zeigt sich bei den Wehnelt-Hochspannungsgleichrichtern. Wie die nebenstehende Fig. 1 erkennen läßt, besteht ein solcher Gleichrichter aus einem Hauptgefäß von etwa 0,4 Litern Inhalt, in dessen Mitte sich eine Wehnelt-Glühkathode (Iridiumspirale mit Erdalkalioxyden) befindet und an das seitlich zwei lange Arme von 13 mm Durchmesser angesetzt sind, die an ihrem oberen Ende die aus Graphit bestehenden Anoden enthalten. Die Gleichrichter sind mit Argon von schätzungsweise 0,2 mm Druck gefüllt und enthalten außerdem einen Tropfen Hg. Sie dienen zur Erzeugung von 6000 Volt Gleichspannung und 1 A Stromstärke.

[1]) P. Knipping, Die Naturwiss. **11**, 756, 1923.

Wird bei einem solchen neu hergestellten Gleichrichter die Glühkathode auf Gelbglut gebracht, wobei sie 7,5 Amp. × 1,8 Volt verbraucht, und zwischen eine Anode und die Glühkathode eine steigende Gleichspannung gelegt, so zündet der Gleichrichter, sobald die Gleichspannung auf 400 bis 450 Volt („Zündspannung") gestiegen ist. Im Augenblick der Zündung fällt die Spannung auf 40 bis 50 Volt („Brennspannung") herab. Das gleiche vollzieht sich im Beginn jeder Phasenhälfte bei Belastung des Gleichrichters mit Wechselstrom.

Je länger der Gleichrichter nun in Betrieb genommen wird, um so höher steigt die Zündspannung, bis sie 6000 Volt überschreitet, so daß der Gleichrichter ohne weiteres nicht mehr zum Zünden zu bringen ist, obwohl die Glühkathode noch hinreichende Mengen Gas enthält, wie sich sofort zeigt, wenn der Gleichrichter zwangsweise gezündet wird. Das Pseudohochvakuum erscheint hier deshalb besonders kraß, weil es trotz des Vorhandenseins der durch die Glühkathode gelieferten Elektronen besteht.

Herr Skaupy, der mich auf diesen interessanten Fall des Pseudohochvakuums aufmerksam machte, hatte die Freundlichkeit, mir eine Anzahl derartiger Gleichrichter für Versuchszwecke zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte.

Mit diesen Gleichrichtern wurden folgende Versuche angestellt:

I. Das Entstehen des Pseudohochvakuums.

1. Die Glühkathode wurde allein 50 Stunden lang auf heller Rotglut gehalten. Das Oxyd zerstäubte nicht merklich, die Zündspannung stieg nicht.

2. Der Glühdraht wurde ausgeschaltet. Eine Gleichspannung von 3000 Volt wurde zwischen die eine Graphitelektrode als Kathode und den Glühdraht als Anode gelegt. Dann ging eine Glimmentladung durch den betreffenden Arm zu den Anschlußdrähten der Glühspirale. Nach fünfstündiger Dauereinschaltung hatte sich durch Zerstäubung der Graphitkathode bei *a* (Fig. 2) innen ein Graphitring von etwa 1 cm Breite abgesetzt, der noch gut durchsichtig war. Die Zündspannung war dadurch nicht gestiegen, dagegen zeigte sich eine auffallende Erscheinung. Strich der auf dem linoleumbedeckten Boden stehende Beobachter mit Daumen und Zeigefinger an dem Glasarm entlang, so erlosch die Entladung in dem Augenblick, in dem die Finger außen über die Stelle *a* hinstrichen, an der innen der Graphitbelag saß, um sofort wieder einzusetzen, sobald die Finger diese Stelle verließen. Dabei war der Arm kaum handwarm.

Hier zeigt sich also bereits der große Einfluß von Wandladungen auf bestäubte Glaswände.

3. Der Glühdraht wurde auf helle Rotglut gebracht und mit 12000 Ohm Vorschaltwiderstand eine Wechselspannung von 1800 Volt zwischen den linken Gleichrichterarm und die Glühkathode gelegt. Die Entladung war anfangs im Arm geschichtet, der Rumpf bis auf die nächste Nähe der Glühkathode lichtlos. Nach 24stündiger Dauereinschaltung hatte die Schichtung einem gleichmäßigen Leuchten des Armes Platz gemacht und der gesamte Rumpf leuchtete in gleichmäßigem Licht. Beides ein Zeichen dafür, daß durch die Entladung eine weitere Reinigung des Gases stattgefunden hatte. Im Hauptgefäß hatte sich in der Höhe der Glühkathode ringsum ein leichter Zerstäubungsbelag gebildet, der noch gut durchsichtig war.

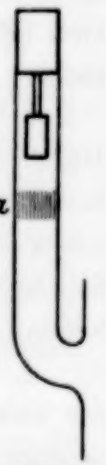


Fig. 2.

Die mit Gleichspannung gemessene Zündspannung war von 450 auf 1000 Volt in die Höhe gegangen. Es ergibt sich, daß sowohl die Zerstäubung der Glühkathode als auch das Steigen der Zündspannung an das gleichzeitige Vorhandensein von Glühtemperatur der Kathode und gleichzurichtendem Strom geknüpft ist.

II. Die Ursache des Pseudohochvakuums.

Mit dem in diesem Zustande befindlichen, also die Anfänge des Pseudohochvakuums zeigenden Gleichrichter ließen sich eine Anzahl interessanter Versuche anstellen, zu deren Verständnis die Schaltung etwas näher erläutert werden muß. In das sehr trockene, stark beheizte Laboratorium führte eine Wechselstromleitung von 120 Volt. An diese war angeschlossen:

1. Über einen Vorschaltwiderstand ein kleiner Transformator, der sekundär den Glühdraht speiste. Transformator und Widerstand standen auf dem Linoleumfußboden.

2. Ein großer Drehstrom-Hochspannungstransformator in Öl (ebenfalls auf dem Linoleumfußboden). Er lieferte 1800 Volt effektiv und war über einen Vorschaltwiderstand von 12000 Ohm mit dem Gleichrichter verbunden. Vorschaltwiderstand und Gleichrichter standen auf einem hölzernen Arbeitstisch. Alle Zuleitungsdrähte trugen starke Gummiaderisolation.

Mit dieser Anordnung ergab sich folgendes:

1. Wurde der Ansatz des Armes am Rumpf mit Daumen und Zeigefinger durch einen auf dem Linoleum stehenden Beobachter berührt, so

fiel die mit Gleichstrom gemessene Zündspannung von 1000 auf 240 Volt, also noch unter den Wert, den der neue Gleichrichter gehabt hatte.

2. Bei einem länger belasteten Gleichrichter, der auch bei 3000 Volt nicht mehr zündete, gelang es ebenfalls, die Zündung bei 240 Volt zu erzielen. Dazu genügte jedoch nicht die Berührung des Armansatzes an zwei Seiten, sondern sie mußte ringsum erfolgen. Die Berührung einer anderen, höher gelegenen Stelle des Armes war wirkungslos.

3. Wird bei dem erstgenannten Gleichrichter mit der Zündspannung 1000 Volt der Armansatz berührt, während er 1800 Volt gleichrichtet, und dann plötzlich losgelassen, so erlischt der Gleichrichter und vermag selbst bei der Scheitelspannung von 2500 Volt nicht wieder zu zünden. Sobald jedoch der Armansatz wieder berührt wird, setzt die Zündung sofort wieder ein.

4. Werden beide Anodenarme parallel geschaltet, so zündet stets nur der linke, offenbar weil seine Zündspannung ein wenig niedriger liegt; es genügt jedoch, die Hand dem Gleichrichterarm bis auf 2 cm Abstand zu nähern, um die Entladung in den rechten Arm hinüberzudrücken, wo sie bleibt, solange sich die Hand in der angegebenen Stellung befindet, um sofort zurückzuspringen, wenn die Hand weggezogen wird.

5. Eine noch größere Empfindlichkeit gegen elektrostatische Ladungen zeigt folgender Versuch: In dem Vorschaltwiderstand des Gleichrichters entsteht durch die Stromstöße beim Zünden ein Ton; wurde der Gleichrichter so vorbehandelt, daß er bereits eine ziemlich hohe Zündspannung hatte, so genügte es, die Hand dem Gleichrichter bis auf etwa 15 cm zu nähern, um den Ton deutlich zu verstärken, die Zündspannuug also deutlich in die Höhe zu treiben.

Genauer wird die Erscheinung durch Oszillogramme der Spannung zwischen Anode und Glühkathode dargestellt. Diese zeigten folgendes:

a) Spannung 1800 Volt effektiv. Glühkathode auf Gelbglut. 5000 Ohm Vorschaltwiderstand. Vor dem Oszillographen 39000 Ohm. Gleichrichter ungeerdet. Fig. 3: Scheitelspannung 2200 Volt, Zündspannung 970 Volt.

b) Dieselbe Belastung, aber Ansatz des Armes mit Daumen und Zeigefinger berührt. Fig. 4: Gerade noch Zündung beim Scheitelwert der Spannung.

c) Dieselbe Belastung, nur um den Ansatz des Armes eine Schelle aus Al-Folie, die mit der Anode verbunden ist. Fig. 5: Zündspannung 200 Volt. Einschalten von 6000000 Ohm zwischen Anode und Schelle erhöht die Zündspannung nicht merklich.

d) Dieselbe Belastung, aber die Schelle mit der Kathode verbunden. Zündung unmöglich.

e) Ein anderer, länger belasteter Gleichrichter zündet bei 3000 Volt nicht. Schaltung dieselbe wie zuvor. Eine mit der Anode verbundene Schelle wird in Höhe der Anode um den Arm gelegt. Fig. 6: Zünd-

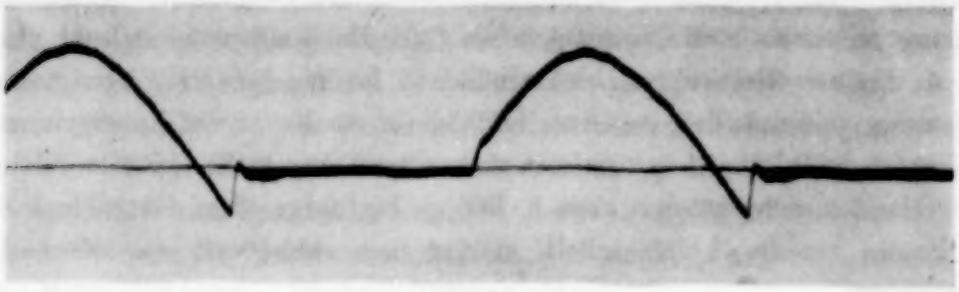


Fig. 3.

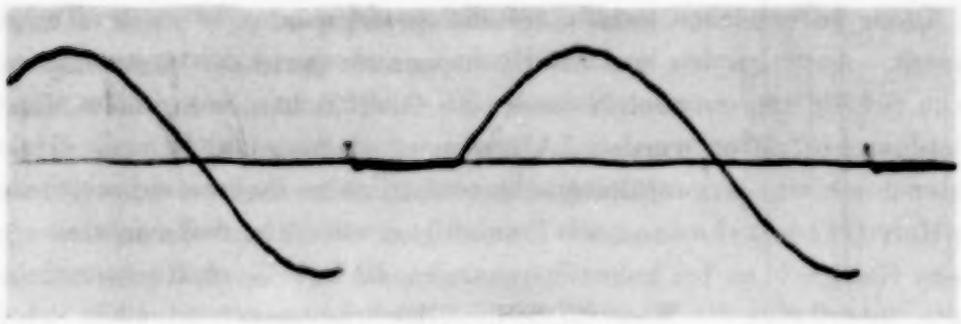


Fig. 4.

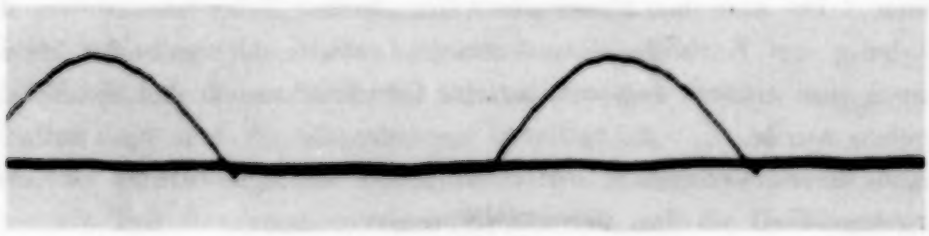


Fig. 5.

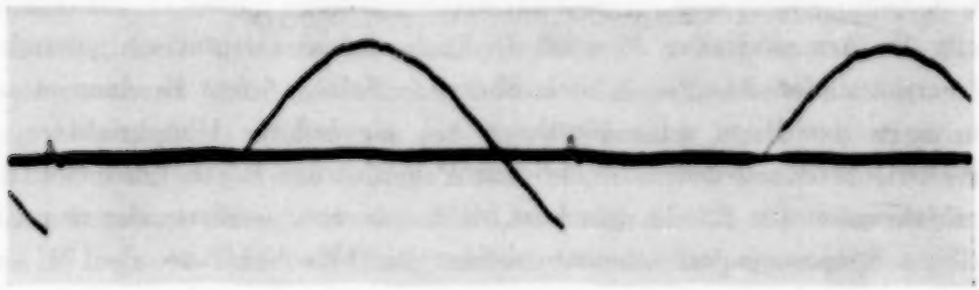


Fig. 6.

spannung 1600 Volt. Je weiter die Schelle nach unten geschoben wird, um so weiter sinkt die Zündspannung, bis sie nur noch 200 Volt beträgt, wenn die Schelle sich am Ansatz des Armes befindet.

f) Kräftiges Erhitzen des Hauptgefäßes und des unbenutzten Armes verringert die Zündspannung nur wenig, solange nur der eingeschaltete Arm kalt bleibt, so daß bei genügend hohem Pseudohochvakuum keine Zündung erfolgt. Sobald der eingeschaltete Arm jedoch mit dem Bunsenbrenner auf etwa 100° C erhitzt wird, fällt die Zündspannung sehr stark ab, so daß der Gleichrichter sicher zündet. Ist die dadurch eingeschaltete Belastung so groß, daß der Arm heiß bleibt, so bleibt die Zündspannung gering, anderenfalls steigt sie mit sinkender Temperatur, bis der Gleichrichter nicht mehr zünden kann. Die geringfügige, dem Glas durch die Erhitzung erteilte Leitfähigkeit genügt zur Ableitung der störenden Ladungen.

Die günstige Wirkung einer um den Armansatz gelegten und mit der Anode verbundenen Schelle auf die Zündspannung ist in der Technik bekannt. Auch bei den Wehnelt-Hochspannungsgleichrichtern wurde eine solche Schelle angewendet, solange die Gleichrichter mit reinem Quecksilberdampf betrieben wurden. Als man jedoch dazu überging, die Gleichrichter durch eine Argonfüllung sehr wesentlich zu verbessern, zeigte sich, wie Herr Germershausen mir freundlichst mitteilte, daß von einem gewissen Gasdruck an bei hohen Spannungen die Schelle zu Rückzündungen führte, so daß man die Wahl hatte, die Gleichrichter entweder mit Schelle und geringem Gasdruck, oder ohne Schelle und größerem Gasdruck zu betreiben. Da nun der Gasdruck während des Betriebes infolge der Zerstäubung des Kathodenbelages dauernd abnimmt, ergab das zweite Verfahren eine größere Lebensdauer der Gleichrichter, so daß die Schelle aufgegeben wurde.

Aus diesen Versuchen dürfte wohl zur Genüge bereits zweierlei hervorgehen.

α) Die Erhöhung der Zündspannung, das „Pseudohochvakuum", wird durch Ladungen erzeugt, die auf der Glaswand vorwiegend an der Ansatzstelle des Armes sitzen. Werden die Ladungen elektrostatisch gebunden, so verschwindet das Pseudohochvakuum. Erfolgt diese Bindung durch Annähern der Hand oder Berühren des ungeerdeten Gleichrichters, so hängt die Wirkung davon ab, ob das Potential des Beobachters dem der Kathode oder der Anode näher ist, d. h. ob der positive oder negative Pol der Spannungsquelle besser isoliert ist. Es bewirkte also bei den Zündversuchen mit Gleichstrom das Berühren mit der Hand Herab-

setzung der Zündspannung, weil der Beobachter nahezu das Potential der Anode hatte, bei den Versuchen mit Wechselstrom dagegen Erhöhung der Zündspannung (Fig. 4), weil der negative Pol des Transformators (für die durchlässige Stromrichtung) der weniger gut isolierte war. Eindeutige Ergebnisse liefert nur die direkte Verbindung der Schelle mit Kathode oder Anode wie in Versuch 3 und 4.

β) Die Ladungen sind ihrem Betrage nach außerordentlich geringfügig, so daß schon die geringste Leitfähigkeit zu ihrer Ableitung genügt. Es fragt sich nun, woher diese Wandladungen kommen und weshalb sie um so wirkungsvoller sind, je länger der Gleichrichter im Betriebe gewesen ist.

Sendet die Kathode K der nebenstehenden Fig. 7 Glühelektronen aus und wird eine Spannung zwischen A und K gelegt, deren Kathode K ist, so wandern die Elektronen von K in Richtung der Feldlinien unter starker diffuser Streuung auf A zu. Auf ihrem Wege erzeugen sie im Argon im Mittel etwa bei jedem fünften bis zehnten Zusammenstoß ein neues Ionenpaar. Das entstandene Kation eilt zur Kathode, das neue Elektron in der Richtung nach A weiter. An der Front der sich ausbreitenden Elektronenströmung befinden sich also nur Elektronen, keine Kationen, und dementsprechend eine Raumladung, die den Strom nicht über äußerst geringe Beträge ansteigen läßt. Erst wenn die ersten Elektronen bis zur Anode gelangt sind und im gesamten Gebiet zwischen den beiden Elektroden durch Stoßionisierung Ionen beiderlei Vorzeichens geschaffen sind und die Raumladung beseitigt ist, kann der Strom auf seinen vollen Betriebswert anschwellen. Nun gelangt aber ein Teil der vordringenden Elektronen auf die Gefäßwand, bleibt dort haften und bremst die nachfolgenden Elektronen in dem in Fig. 7 gestrichelten Gebiet. Positive Ionen können an den meisten Stellen des gestrichelten Gebietes nicht an die Gefäßwand gelangen, weil sie durch das zwischen A und K befindliche Feld nach K hingetrieben werden. Ist also kein anderes Mittel als die Neutralisierung zur Beseitigung der Ladungen auf den Gefäßwänden vorhanden, so steigen sie und das von ihnen hervorgerufene bremsende Feld so lange an, bis sie das zwischen A und K liegende Feld vollständig abschirmen, so daß der minimale Elektronenstrom völlig erlischt. Das Pseudohochvakuum ist da.

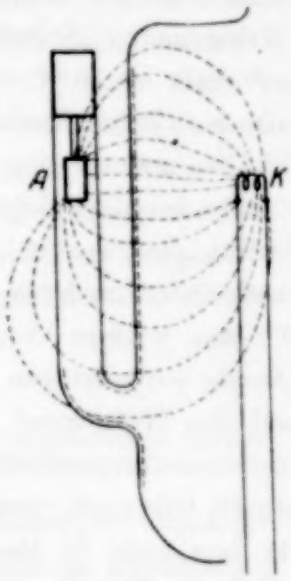


Fig. 7.

Es ergeben sich also zwei notwendige und hinreichende Bedingungen für sein Zustandekommen in dem vorliegenden Falle, nämlich:

1. Die räumliche Anordnung des Gefäßes zwischen Anode und Kathode und vor allem der Eingang in den Arm muß so beschaffen sein, daß die auf den Wänden festgehaltenen Ladungen das Einwandern der Elektronen in den Arm abschirmen können.

2. Die Ladungen der Gefäßwand müssen verhindert sein, sich von der Stelle, auf der sie sich befinden, wegzubewegen.

Die zweite Bedingung führt zu der Erklärung der Erscheinung, daß sich das Pseudohochvakuum erst allmählich mit der Dauer der Belastung, und zwar nach den Versuchen zugleich mit der Zerstäubung der Kathode und der Reinigung des Gases ausbildet: Es ist bekannt, daß nichts schwieriger zu beseitigen ist, als die auf jeder Glasoberfläche befindliche Wasserhaut. Selbst schärfstes Evakuieren bei gleichzeitigem Erhitzen auf mehr als 300° vermag sie nicht vollständig zu vertreiben[1]). Sie ist also auch in den Hochspannungsgleichrichtern anfangs sicherlich vorhanden. Sie ist andererseits die Ursache davon, daß Glas die bekannte geringfügige, bei allen elektrostatischen Versuchen äußerst störende Oberflächenleitfähigkeit besitzt. Diese ermöglicht im vorliegenden Falle den Ladungen, nach Orten niederen Potentials abzuwandern. Damit wird das Hindernis für das weitere Vorrücken der Elektronen beseitigt, so daß sie bis zur Anode vorzudringen und die Entladung einzuleiten vermögen. Durch die auf der Gefäßwand sich mit der Dauer der Einschaltung ablagernden Zerstäubungsprodukte wird aber diese Wasserhaut teils mechanisch überdeckt, teils auch chemisch gebunden [z. B. nach $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$]. In dem Maße, in dem sie verschwindet, sinkt die Oberflächenleitfähigkeit, wird die Verteilung der angesammelten Ladungen erschwert, steigt die Zündspannung, bis schließlich selbst bei 6000 Volt Spannung keine Entladung mehr durch den Gleichrichter zu treiben ist, obwohl die Glühkathode noch vollständig leistungsfähig ist.

Die Beseitigung der die Gefäßwände bedeckenden Gase durch Überdecken mit Zerstäubungsprodukten ist in neuerer Zeit in Forschungslaboratorien der General Electric Company besonders sorgfältig und erfolgreich untersucht worden[2]).

Daß Einlassen von Wasserstoff in das Gefäß das Pseudohochvakuum beseitigt, ist wiederholt festgestellt worden. Während aber Knipping

[1]) Ein Verfahren zur Beseitigung der Wasserhaut ist von Pirani und Lax angegeben. Vgl. ZS. f. techn. Phys. **3**, 232, 1922.

[2]) Phil. Mag. **42**, 227, 1921.

annimmt, daß Wasserstoff sich auch durch Zersetzung des stets spurenweise auf der Glaswand vorhandenen Wasserdampfes bildet und durch die besonderen Eigenschaften seiner Protonen die Entladung ermöglicht, möchte ich ganz im Gegensatz dazu annehmen, daß der Wasserdampf nicht zersetzt wird, und daß die von Knipping erwähnte Aufhebung des Pseudohochvakuums durch Einlassen geringer Mengen von Wasserstoff in das Gefäß darauf beruht, daß sich der Wasserstoff mit dem stets im Gefäß spurenweise, sei es als Gas, sei es in reduzierbarer fester Form vorhandenen Sauerstoff zu Wasser vereinigt, das sich alsbald als Wasserhaut auf den Gefäßwänden niederschlägt und die Verteilung der Ladungen ermöglicht.

Die Zersetzung des Wasserdampfs durch die Glimmentladung widerspricht nämlich durchaus den experimentellen Tatsachen. Wird durch Wasserdampf eine Glimmentladung geleitet, so wird er nicht merklich verändert. Wird dagegen ein Gemisch von $2\,H_2 + O_2$ einer Glimmentladung ausgesetzt, so verwandelt es sich in kurzer Zeit praktisch vollständig in Wasserdampf, wie ich vor kurzem gezeigt habe[1]). Auch J. J. Thomson[2]) gibt an, daß sich mit der Glimmentladung in Gasgemischen, die miteinander reagieren können, sehr schnell das der mittleren Temperatur des Gases entsprechende thermodynamische Gleichgewicht herstellt. Dieses liegt aber in dem System

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O$$

in der Nähe der Zimmertemperatur dem reinen Wasserdampf außerordentlich nahe.

Zum Schluß entsteht die Frage, ob sich alle Pseudohochvakuen auf die angegebene Weise erklären lassen oder ob es auch ein Pseudohochvakuum gibt, das durch Veränderungen der Elektroden selbst oder der Gasstrecke verursacht ist. Eine Entscheidung darüber läßt sich durch Suchen nach dem Pseudohochvakuum in einem Gefäß gemäß Fig. 8 treffen, in dem die Gefäßwände so weit entfernt sind, daß die auf ihnen entstehenden Ladungen die Elektronen nicht von der gegenüberliegenden Kathode abzuschirmen vermögen, wobei natürlich der Abstand der Elektroden voneinander größer als die Dicke des normalen Fallraumes der Glimmentladung bei dem benutzten Gasdruck sein muß. Dabei tut man gut, wie bei allen Gasentladungsfragen, die Abstände nicht in Zentimetern, sondern in mittleren freien Elektronenweglängen zu rechnen. Dann be-

[1]) ZS. f. Elektrochem. **30**, 386, 1924.
[2]) Phil. Mag. **48**, 1, 1924.

sagt die obige Forderung, daß die Gefäßwande viele freie Elektronenweglängen von den Elektroden entfernt sein müssen. Das von Janitzki zu seinen Versuchen benutzte Rohr (Fig. 9), das sich auf Röntgenvakuum befand, ist für diesen Nachweis nicht geeignet. Janitzki fand, daß, wenn er durch schwere Belastung die Elektroden II und IV ausglühte, während I und III kalt blieben, die Entladung nur noch durch I und III, nicht aber mehr durch II und IV hindurchzutreiben war. Hier ist jedoch

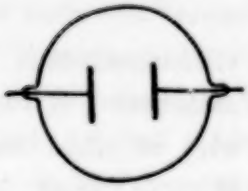


Fig. 8.

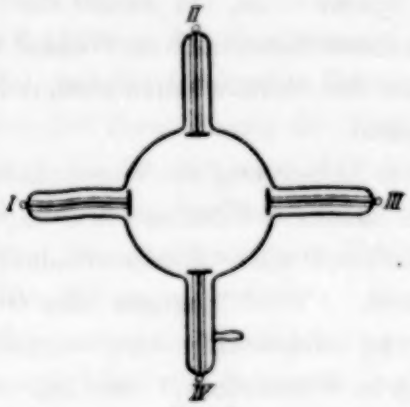


Fig. 9.

der Einwand nicht von der Hand zu weisen, daß durch die mit der schweren Belastung von II und IV verbundene Bestäubung die Glaswände hinter II und IV von der Wasserhaut befreit und instand gesetzt wurden, abschirmende Elektronenladungen festzuhalten.

Ich möchte deshalb bis zum Beweis des Gegenteils die Vermutnng äußern, daß im Falle der Fig. 8 ein Pseudohochvakuum unmöglich ist, weil es in diesem Falle mit den heutigen ziemlich gesicherten Kenntnissen der Gasentladungen in scharfem Widerspruch stehen würde.

Über eine Anwendung des Korrespondenzprinzips auf die Frage nach der Polarisation des Fluoreszenzlichtes.

Von **W. Heisenberg**, zurzeit in Kopenhagen.

(Eingegangen am 30. November 1924.)

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, zu zeigen, wie verschiedene empirische Regeln über Intensität und Polarisation von Spektrallinien aufgefaßt werden können als sinngemäße Verschärfungen des Korrespondenzprinzips, und wie dieser Gesichtspunkt dazu benutzt werden kann, die Resultate der Experimente über die Polarisation des Fluoreszenzlichtes quantitativ zu beschreiben.

In einer kürzlich erschienenen Note hat Bohr[1]) gezeigt, wie die Beobachtungen über die Polarisation des Fluoreszenzlichtes von Wood und Ellett[2]), Gaviola und Pringsheim[3]) und neuerdings von W. Hanle[4]), auf Grund der Quantentheorie gedeutet werden können durch eine genauere Betrachtung des Verhaltens der virtuellen Oszillatoren bei entarteten Systemen. Der hohe Polarisationsgrad bei Quecksilber und der Unterschied zwischen Quecksilber und Natrium konnten so im Prinzip quantentheoretisch beschrieben werden. Im folgenden soll als Ergänzung hierzu eine quantitative Beschreibung der Polarisation des Dispersions- und Fluoreszenzlichtes versucht werden auf Grund von Argumenten, die man durch eine Verschärfung der Anwendung des Korrespondenzprinzips auf den Übergang von entarteten zu nicht-entarteten Systemen erhalten kann. Dabei ergibt sich die Gelegenheit, auf die anderen bisher bekannten in ähnlicher Weise „scharfen" Anwendungen des Korrespondenzprinzips kurz einzugehen.

Abgesehen von der Grenze hoher Quantenzahlen gestattet das Korrespondenzprinzip im allgemeinen nur angenäherte Schlüsse über die Intensität und den Schwingungszustand der den möglichen Übergangsprozessen zugeordneten virtuellen Oszillatoren. Dies hat seinen Grund darin, daß die virtuellen Oszillatoren nur in einer sehr symbolischen Weise mit der Bewegung der Elektronen in den stationären Zuständen verknüpft sind. Besonders deutlich tritt dieser Umstand hervor, wenn wir es mit einem entarteten Problem zu tun haben, da dann, wie Bohr (l. c.) näher ausgeführt hat, den virtuellen Oszillatoren ein höherer Grad von Freiheit zukommt als der Bewegung in den stationären Zu-

---

[1]) N. Bohr, Naturw. **12**, 1115, 1924.
[2]) R. W. Wood und A. Ellett, Proc. Roy. Soc. **103**, 396, 1923.
[3]) E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **25**, 367, 1924.
[4]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.

ständen. Wenn sich in dieser Weise gezeigt hat, daß die virtuellen Oszillatoren die Strahlung des Atoms bestimmen, in gewissem Sinne unabhängig von der Bewegung der Elektronen des Atoms in dem betreffenden stationären Zustand, so kann man erwarten, daß sich die Analogie der virtuellen Oszillatoren mit den klassischen Strahlungsgrößen in manchen Fällen schärfer durchführen läßt, als dies bei einer Betrachtung der stationären Zustände allein möglich erschiene. So werden wir im folgenden zu zeigen versuchen, daß sich beim Übergang von einem entarteten zu einem nicht-entarteten System das Korrespondenzprinzip hinsichtlich der Beschreibung der virtuellen Oszillatoren so weit verschärfen läßt, daß eindeutige Schlüsse auf die quantentheoretische Strahlung, was Intensität und Polarisation betrifft, möglich sind.

Den einfachsten Fall einer solchen Verschärfungsmöglichkeit des Korrespondenzprinzips finden wir nach wichtigen Untersuchungen von Dorgelo, Ornstein und Burger[1]) bei den Intensitätsverhältnissen der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten[2]). Die Entstehung der Multipletts kann durch ein modellmäßiges Analogon beschrieben werden, indem man annimmt, daß das Atom, welches in ein äußeres in einer Rosettenbahn laufendes Elektron (Hauptquantenzahl n, Impuls k) und einen Atomrest (Impuls r) zerfällt, eine Drehung um die Achse seines Gesamtimpulses j ausführt. Durch diese Drehung wird die vom Elektron ausgesandte Spektrallinie in drei Komponenten aufgespalten, von denen die eine dem Vektor des Gesamtimpulses parallel schwingt, während die beiden anderen aus entgegengesetzten zirkularen Schwingungen um diese Achse bestehen. In der klassischen Theorie ist es selbstverständlich, daß die Summe der Intensitäten dieser drei Linien nur um Größen von der Ordnung der Drehgeschwindigkeit ω_j um die Impulsachse abweicht von der Gesamtintensität der Linie, die bei der Drehgeschwindigkeit Null, also im Falle der Entartung, allein vorhanden wäre; daß ferner diese Summe der Intensitäten auch nur in Größen von derselben kleinen Ordnung abhängt von dem Winkel zwischen der Achse des Atomrestes und der des Elektronenimpulses. Denn die ausgestrahlte Gesamtenergie ist in der klassischen Theorie durch die Bahn des Elektrons bestimmt

[1]) H. Burger und H. Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1924. L. Ornstein und H. Burger, ebenda **24**, 41, 1924.

[2]) L. Ornstein und H. Burger, ZS. f. Phys. **28**, 135, 1924; **29**, 241, 1924. Die erste Arbeit dieser Autoren über Zeemaneffektintensitäten enthält einen Versuch einer Verallgemeinerung der für Multipletts gültigen Regeln, welche kein Analogon in der klassischen Theorie hat und die auch bei allgemeiner Anwendung in Widerspruch zu stehen scheint zu der von Ornstein und Burger angegebenen, das Korrespondenzprinzip befriedigenden, zweiten Verallgemeinerung.

und kann sich daher nicht mehr ändern als diese Bahn selbst. Nur die Verteilung der Gesamtenergie auf die drei Komponenten wird von dem Winkel zwischen der Achse des Atomrestes und der des Elektronenimpulses, also von j, wesentlich abhängen.

In der Quantentheorie konnte man von vornherein nichts darüber aussagen, ob und in welcher Weise die Übergangswahrscheinlichkeiten bei der Verwandlung eines entarteten in ein nicht-entartetes System unstetige Veränderungen erleiden. Wegen der grundsätzlichen Verschiedenheit der Übergangsmöglichkeiten im entarteten und im nicht-entarteten Falle lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten in beiden Fällen überhaupt nicht direkt vergleichen. Trotzdem wird durch das Korrespondenzprinzip die Annahme nahegelegt, daß auch im Falle der Quantentheorie die „gesamte" Übergangswahrscheinlichkeit, d. h. die Summe der zu den einzelnen Komponenten gehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten wesentlich durch die Bewegung des Elektrons bestimmt ist und daher nur um Größen der Ordnung der Drehgeschwindigkeit von dem Werte bei Entartung und von dem Winkel zwischen der Achse r des Atomrestes und dem Impulsvektor k des Elektrons, also von j abhängt. Diese Annahme bedeutet offenbar nur eine naturgemäße Verschärfung des Korrespondenzprinzips, und, wie Ornstein und Burger gefunden haben, genügt sie in einfachen Fällen völlig zur Festlegung der Übergangswahrscheinlichkeiten. Betrachtet man nämlich viele Atome, so kann die oben gemachte Annahme offenbar dahin formuliert werden, daß die Summe der Intensitäten der Linien, die Sprüngen von einem bestimmten Multiplettniveau aus entsprechen, hinsichtlich der Abhängigkeit von j direkt proportional ist dem durch j charakterisierten statistischen Gewicht des betreffenden Niveaus. Da man diese Schlußweise wie in der klassischen Theorie sowohl auf Emission wie auf Absorption anwenden kann, erhält man im Falle der Dubletts eindeutige Resultate.

Zu gleicher Zeit sind die Ornstein-Burgerschen Regeln für die Theorie der Multiplettstruktur von größtem Interesse. Wir wissen ja aus den Zeemaneffekten[1]) und der Theorie der absoluten Intervalle der Dubletts und Tripletts[2]), daß eine einfache Theorie der Multiplettstruktur, wie wir sie oben zur Ableitung der Ornstein-Burgerschen Resultate benutzt haben, gar nicht möglich ist. Die Quantenzahl j scheint stets erst durch zwei Werte einen Zustand des Atoms zu definieren, und die Anwendbarkeit der Relativitätstheorie auf die absoluten Multi-

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **26**, 291, 1924.
[2]) A. Landé, ebenda **24**, 88, 1924; **25**, 46, 1924.

plettintervalle scheint in gewissem Sinne auf eine Vermischung von j und k hinzudeuten. Nun zeigen aber wieder die Ornstein-Burgerschen Regeln dadurch, daß gerade die Gestalt der Elektronenbahn im ganzen Multiplett die Intensität der Strahlung charakterisiert, daß die Quantenzahlen k und j doch, was ihren korrespondenzmäßigen Zusammenhang mit dem Charakter der Bewegung betrifft, in enger Analogie zur Quantentheorie der bedingt periodischen Systeme als Elektronenimpuls und Gesamtimpuls des Atoms gedeutet werden können, wie es auch früher schon aus der Gültigkeit der Auswahlprinzipien ($k \to k \pm 1$; $j \to j \pm 1, j$) geschlossen wurde.

Nach Ornstein und Burger (l. c.) läßt sich in ganz analoger Weise, wie im Falle der Multipletts, die oben besprochene Verschärfung des Korrespondenzprinzips auf die Intensitäten der Aufspaltungen im Zeemaneffekt anwenden. Auch hier scheint es nur naturgemäß, daß die „gesamte" Übergangswahrscheinlichkeit nur Änderungen von der Größenordnung des äußeren Magnetfeldes erleidet. Man kommt dann, wenn man die Aufspaltung einer bestimmten Multiplettlinie betrachtet, zu der Forderung, daß die Summe der Intensitäten der von einem bestimmten Niveau ausgehenden Linien von der Neigung der Atomachse gegen das Magnetfeld, d. h. also von der magnetischen Quantenzahl m unabhängig ist. Eindeutige Resultate kann man, wie Ornstein und Burger gezeigt haben, bei den ps-Linien der Dubletts und Tripletts erhalten, wenn man die Forderung hinzunimmt, daß die Summe der Intensitäten der senkrecht zum Feld polarisierten Komponenten gleich der Summe der Intensitäten der parallelen Komponenten sein soll.

So kommen wir zu einer zweiten oft besprochenen Möglichkeit, das Korrespondenzprinzip schärfer zu fassen, nämlich zum Problem der sogenannten spektroskopischen Stabilität. Spaltet eine Spektrallinie in einem schwachen elektrischen bzw. einem magnetischen Felde in eine Reihe parallel und senkrecht zum Felde polarisierter Komponenten auf — wir nehmen dabei an, daß die Bewegung des Elektrons in der Rosettenbahn keine durchgreifende Änderung, etwa wie das Wasserstoffatom in starkem elektrischen Feld, erleidet —, so ist es in der klassischen Theorie selbstverständlich, daß die Linie im ganzen unpolarisiert bleibt, d. h. daß die Summe der Intensitäten der senkrechten Komponenten gleich der Summe der Intensitäten der parallelen Komponenten ist (und zwar gilt dies bis auf Größen von der Ordnung des äußeren Feldes). In der Quantentheorie wäre es zunächst bei Betrachtung der stationären Zustände gar nicht zu erwarten, daß die Linie im ganzen unpolarisiert bleibt. Denn

während ohne äußeres Feld alle Richtungen der Atome im Raume gleich wahrscheinlich sind, werden beim Einschalten des Feldes die Atome in bestimmten ausgezeichneten Richtungen festgelegt und schon der Unterschied in der Statistik dieser beiden Fälle scheint zunächst eine Polarisation fast notwendig zu machen. Trotzdem haben wir allen Grund, anzunehmen, daß diese Polarisation nicht vorhanden ist, und daß vielmehr die für die Strahlung maßgebenden virtuellen Oszillatoren der Quantentheorie Gesetzen gehorchen, nach denen die engste Analogie zwischen der klassischen Theorie und der Quantentheorie gewahrt bleibt. Empirisch wird diese Meinung dadurch gestützt, daß eine Verschiedenheit der Intensität der senkrechten und parallelen Polarisation auch eine Verschiedenheit des Brechungsindex in der Richtung parallel und senkrecht zum Felde, also eine erhebliche von der Stärke des äußeren Feldes unabhängige Doppelbrechung[1]) der betreffenden Substanz mit sich bringen würde. Eine solche Doppelbrechung ist aber nicht beobachtet worden. Auch scheint es theoretisch befriedigender, wenn in diesem Problem, in welchem kein grundsätzlicher Widerspruch zwischen Quantentheorie und klassischer Theorie besteht, die Analogie zwischen beiden Theorien auch so eng wie möglich durchgeführt werden kann. Diese Verschärfung des Korrespondenzprinzips ist aber in etwas höherem Grade hypothetisch als die zuerst besprochene, weil es sich hier um ein statistisches Problem, um den Mittelwert über das Verhalten der virtuellen Oszillatoren vieler Atome handelt.

Auf eine dritte Möglichkeit, aus der Analogie zwischen klassischer und Quantentheorie eindeutige Schlüsse zu ziehen, werden wir bei dem uns hier hauptsächlich interessierenden Problem der Polarisation des Resonanzlichtes und des gestreuten Lichtes geführt. In der oben erwähnten Arbeit hat Bohr gezeigt, daß der hohe Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes beim Woodschen Versuch in direktem Zusammenhang steht mit dem Problem der Entartung. Trotzdem kann man, wie im Falle der spektroskopischen Stabilität, auch hier das Verhalten der virtuellen Oszillatoren bei Entartung in einfacher Weise vergleichen mit ihrem Verhalten in einem äußeren Felde und kann bei einer besonderen Wahl dieses Feldes weiterhin diesen Vergleich dazu benutzen, den Polarisationsgrad des gestreuten Lichtes bzw. des Fluoreszenzlichtes quantitativ auszurechnen. Betrachten wir zuerst das klassische Analogon: Wenn auf Atome linear polarisiertes Licht fällt von einer Frequenz, die zunächst von allen Eigenfrequenzen der Atome weit verschieden ist (wir behandeln

[1]) O. Stern, ZS. f. Phys. 7, 249, 1922.

also den Fall der Streuung), so wird die Streustrahlung im allgemeinen aus Licht bestehen, das teilweise parallel, teilweise senkrecht zum elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes polarisiert ist. Schaltet man nun ein äußeres Feld, z. B. ein Magnetfeld, parallel zur Richtung des elektrischen Vektors ein, so hat dies im allgemeinen zur Folge, daß die Eigenfrequenzen der Atome etwas geändert werden, und daß alle Atome eine gleichförmige Drehung um die Achse des äußeren Feldes erfahren. An der statistischen Verteilung und der Mitschwingung der Atome aber wird in erster Näherung nichts geändert, d. h. die Intensität des parallel bzw. senkrecht zum Vektor des einfallenden Lichtes polarisierten Streulichtes bleibt die gleiche wie ohne Feld. Dagegen ist der Charakter des senkrecht polarisierten Lichtes nicht mehr der eines gewöhnlichen Streulichtes. Sondern, wegen der Drehung des Atoms um die Achse des äußeren Feldes, wird das senkrecht polarisierte Streulicht ausgesandt in zwei Frequenzen, die sich von der Frequenz des anregenden Lichtes um die (positive oder negative) Drehgeschwindigkeit des Atoms um die Feldachse unterscheiden. Auf die Besonderheiten dieser Art Streulicht, die ihr quantentheoretisches Analogon in einem von Smekal[1]) in Anlehnung an die Lichtquantentheorie vorausgesagten Effekt besitzt, soll hier nicht näher eingegangen werden. Zur genaueren Diskussion verweisen wir auf eine (im Erscheinen begriffene) Arbeit von Kramers und dem Verfasser. Wesentlich für die obige Betrachtung ist natürlich, daß das äußere Feld parallel zum Lichtvektor angelegt wird, da sonst die erzwungene Schwingung der Atome im Lichte durch die Drehung der Atome im äußeren Felde einen völlig anderen Charakter bekäme. Besonders einfach ist bei normalem Zeemaneffekt der Fall eines Magnetfeldes parallel zum Lichtvektor, weil nach dem Larmorschen Theorem der Bewegungstypus bis auf die Drehung des Atoms um die Feldachse überhaupt nicht gestört wird. In der klassischen Theorie kann man also auf diese Weise den Fall der Entartung auf den der Nichtentartung zurückführen. Im Sinne des Korrespondenzprinzips liegt es daher wieder sehr nahe, dasselbe für den Fall der Quantentheorie zu postulieren, d. h. anzunehmen, daß der Polarisationsgrad des Streulichtes durch Anlegen eines magnetischen oder elektrischen Feldes parallel zum Lichtvektor nicht geändert wird. Obwohl in der Quantentheorie das Problem der Entartung völlig verschieden ist von dem des Atoms im äußeren Felde, so glauben wir doch, daß, ähnlich wie im Fall der spektroskopischen Stabilität, die virtuellen

[1]) A. Smekal, Naturw. **11**, 873, 1923.

Oszillatoren Gesetzen unterworfen sind, die eine solche enge Analogie zwischen Quantentheorie und klassischer Theorie möglich machen. Damit haben wir aber auch die Möglichkeit, die gesuchte Polarisation der Streustrahlung quantitativ zu berechnen.

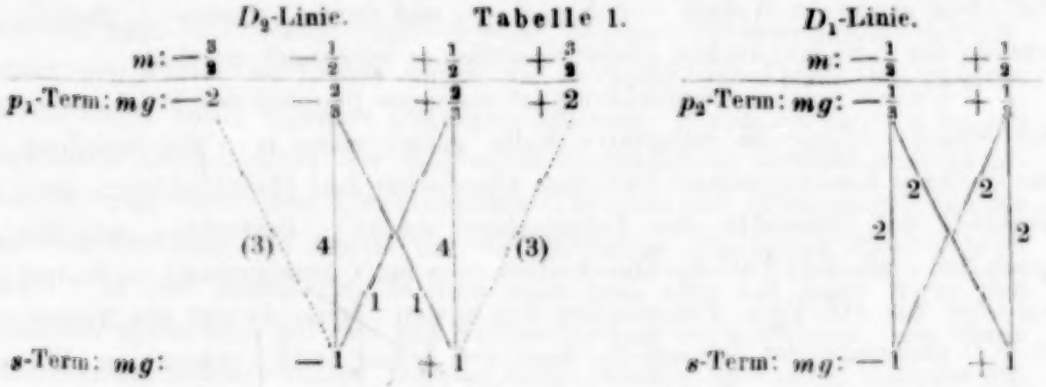
Untersuchen wir also jetzt quantentheoretisch die Polarisation des Streulichtes in einem Magnetfeld, das parallel zum elektrischen Vektor des (linear polarisierten) Lichtes liegt; hierdurch erhalten wir auch direkt den Wert der Polarisation ohne Feld. Die einfache Streustrahlung des Atoms von der Frequenz des einfallenden Lichtes ist, wie im klassischen Falle, vollständig parallel polarisiert. Der senkrecht schwingende Teil des Lichtes aber hat, wie im klassischen Analogon, Frequenzen, die um die (positive bzw. negative) Präzession des Atoms um die Feldachse von der Frequenz des einfallenden Lichtes verschieden sind. Dieses gestreute Licht muß also, wie oben erwähnt, gedeutet werden im Sinne der Quantenübergänge, auf deren Möglichkeit Smekal (l. c.) in Verbindung mit Überlegungen über den Comptoneffekt hingewiesen hat. In unserem Falle kommen hier Übergänge in Frage, bei denen die magnetische Quantenzahl des Atoms eine Änderung erleidet. Das Atom nimmt sozusagen das „Lichtquant" $h\nu$ auf, ändert seine Energie um $h\nu_H$ (ν_H = Frequenz der Atompräzession um die Achse des Magnetfeldes) und gibt daher (bis auf die Comptonkorrektion) das „Lichtquant" $h(\nu \pm \nu_H)$ ab. Die Intensitäten dieses Streulichtes können — für alle Einzelheiten verweisen wir auf die oben genannte Arbeit von Kramers und dem Verfasser — ähnlich wie in der Kramersschen Dispersionstheorie berechnet werden.

Mit einer solchen Betrachtung ist auch das Problem der Polarisation der Streustrahlung im entarteten Falle gelöst, wenn man die Annahme der völligen Korrespondenz zwischen klassischer und Quantentheorie hinsichtlich der Stabilität der Polarisation macht. Betrachten wir als speziellen einfachen Fall das Quecksilberatom im Normalzustand, so finden wir, daß wir 100 Proz. Polarisation bekommen. Denn da nur ein Niveau $m = 0$ vorhanden ist, können Sprünge von m gar nicht vorkommen. Ein senkrecht polarisiertes Licht ist dann offenbar nicht vorhanden, d. h. das gestreute Licht ist rein parallel polarisiert. Anders ist es schon beim Natriumatom, wo wir zwei magnetische Niveaus $m = +\frac{1}{2}$, $m = -\frac{1}{2}$ antreffen, also einen Teil senkrechter Polarisation des Streulichtes erwarten können.

Gehen wir jetzt von der Streuung außerhalb der Linie zur Resonanzfluoreszenz über. Während vom Standpunkte der klassischen Theorie aus die Fluoreszenz in gewissem Sinne nur als Spezialfall der Streuung

erscheint, ist in der Quantentheorie bis jetzt wegen des Problems der Linienbreite eine so einfache Beschreibung der Fluoreszenz unmöglich: deshalb kann man auch die oben besprochenen, bei Dispersion gültigen einfachen Formeln nicht mehr verwenden. Trotzdem wird man erwarten können, daß sich eine enge Analogie zwischen Quantentheorie und klassischer Theorie auch im Falle der Fluoreszenz durchführen lassen wird, so daß die oben für die Streuung benutzte Stabilitätsforderung gültig bleibt. Wenn man in dieser Weise wieder durch Annahme eines Magnetfeldes parallel zum Lichtvektor das Problem der Entartung auf das der Nichtentartung zurückführt, so gestaltet sich die quantitative Rechnung sogar besonders einfach; denn jetzt können sowohl dem gewöhnlichen Streulichte als auch dem mit anderen Frequenzen auftretenden Fluoreszenzlichte Sprünge vom angeregten Zustand des Atoms aus zugeordnet werden. Der Polarisationsgrad der Linien mit Magnetfeld wird dann berechnet in der Weise, wie dies Breit[1]), Gaviola und Pringsheim (l. c.) im Falle der Natrium-D-Linien durchgeführt haben. Diese Verfasser nehmen nämlich an, daß die Resonanzstrahlung dieselben Intensitätsverhältnisse aufweist, wie eine spontane Ausstrahlung von dem durch Resonanz angeregten oberen Zustand. Betrachten wir also für die beiden D-Linien das Landésche Schema [g = magnetischer Aufspaltungsfaktor, m = magnetische Quantenzahl; die Zahlen neben den Übergangsstrichen bedeuten die Intensitäten der den Übergängen zugehörigen Linien (nach Ornstein-Burger)]:

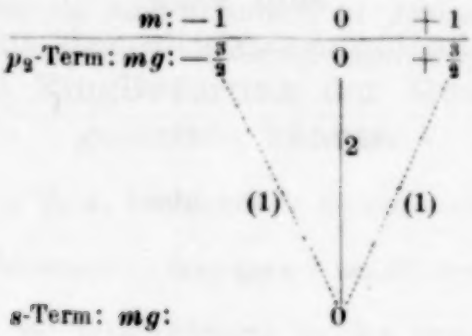
Tabelle 1.



Im Falle der D_2-Linie werden, da das Licht parallel zum Magnetfeld schwingt, nur die Niveaus $m = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ in p_1 angeregt, in der verursachten „spontanen" Strahlung haben wir nur die Linien $\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}$. Das Intensitätsverhältnis zwischen parallelem und senkrechtem Licht ist nach Tabelle 1 4 : 1, der Polarisationsgrad also $\frac{4-1}{4+1} = 60$ Proz. Im

[1]) G. Breit, Phil. Mag. **47**, 832, 1924.

Falle der D_1-Linie werden alle Niveaus angeregt, also haben wir völlige Depolarisation. Die Gesamtpolarisation von D_1 und D_2 zusammen hängt natürlich ab von dem Intensitätsverhältnis beider Linien, daher auch von der Stelle des Gefäßes, an der man mißt, d. h. von den Versuchsbedingungen. Für Quecksilber bekommt man offenbar, in naher Übereinstimmung mit Woods Versuchen, 100 Proz. Polarisation[1]). Das Landésche Schema ist:



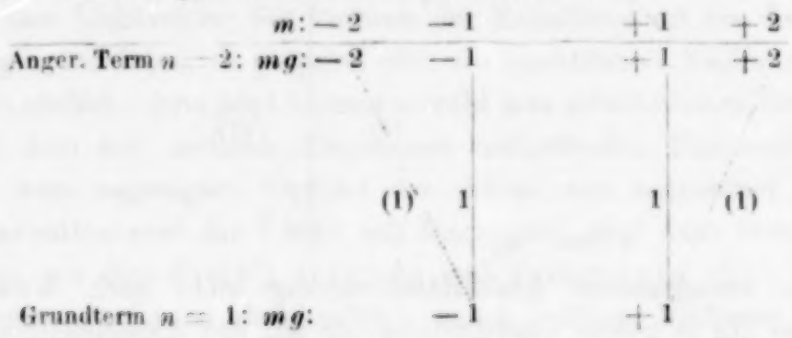
Auch die obengenannte Stabilitätsforderung steht nach Wood und Ellett bei Hg in bester Übereinstimmung mit den Experimenten. Nicht erfüllt scheint sie zunächst bei NaD_2, doch kann man noch hoffen, daß sich diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment durch die experimentell notwendig vorhandenen Störungen erklären läßt.

In ganz analoger Weise, wie wir hier durch eine Hypothese über die Stabilität der Polarisation eindeutige Resultate für den Fall linear polarisierten Lichtes erhalten haben, kann man auch für zirkulares Licht den Polarisationsgrad theoretisch ableiten, wenn man ein Magnetfeld parallel zur Schwingungsachse des einfallenden Lichtes eingeschaltet denkt. In diesem Falle bleibt klassisch der Polarisationsgrad bei Einschalten des Feldes wieder erhalten; es liegt nahe, quantentheoretisch dasselbe zu fordern, und wir haben dieselbe Berechnungsmöglichkeit wie im Falle des linearen Lichtes. Für den Quecksilbernormalzustand ergeben sich wieder 100 Proz. Polarisation. Dies war auch zu erwarten. Denn wenn im linearen Licht jedes Atom unabhängig von seiner Lage 100 Proz. Polarisation gibt, so muß dies wohl bedeuten, daß das Quecksilberatom wie ein isotroper Oszillator wirkt. Dieses Resultat befindet sich in

[1]) Anmerkung: Es ist interessant, mit diesen Werten für die Polarisation diejenigen zu vergleichen, die man erhielte, wenn man, wie dies von verschiedenen Autoren versucht wurde, das Verhalten der Atome ohne Magnetfeld gleichsetzen würde dem mittleren Verhalten von Atomen in Magnetfeldern in beliebigen, statistisch verteilten Richtungen. Dann ergäbe sich für Na D_2: 14 Proz., D_1: 0 Proz., $Hg_{Res.}$: 27 Proz. Man sieht aus diesem Vergleich, wie wesentlich die Unterscheidung von entarteten und nicht-entarteten Systemen für das vorliegende Problem ist.

Übereinstimmung damit, daß Hanle (l. c.) für jede Polarisationsart (linear, zirkular, elliptisch) praktisch völlige Polarisation des Fluoreszenzlichtes erhielt. In gleicher Weise ergeben sich alle Atome, die nur aus abgeschlossenen Elektronengruppen bestehen, als völlig optisch isotrop.

Ein interessantes Resultat scheint uns ferner, daß sich das Wasserstoffatom, wenn man die gewöhnliche Theorie des normalen Zeemaneffektes als gültig ansieht, im Normalzustand als völlig optisch isotrop erweist[1]). Das entsprechende Termschema lautet:



Der Ausschluß des Wertes $m = 0$, den ein Vergleich mit der Theorie des Starkeffektes des Wasserstoffspektrums zu verlangen scheint[2]), ist hier sehr wesentlich.

København, Universitetets Institut for teoretisk Fysik.

[1]) Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß unter gewissen Voraussetzungen sich aus der „spektroskopischen Stabilität" die interessante Folgerung ergibt, daß vielleicht schon das Wasserstoffatom in konstanten äußeren Feldern nicht den Gesetzen der einfachen Mechanik und Quantentheorie gehorcht. In der Tat, denken wir uns Wasserstoffatome in einem Magnetfeld, und schalten wir ein sehr schwaches elektrisches Feld einmal parallel, einmal senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes ein. Man kann leicht ausrechnen, daß nach der gewöhnlichen Mechanik die mittlere (wir meinen hier das Mittel über viele Atome) Wechselwirkungsenergie der Atome mit dem elektrischen Felde in beiden Fällen verschieden ausfällt. Dies steht im Widerspruch zur Forderung der spektroskopischen Stabilität, nach welcher, wie oben gesagt, die Dielektrizitätskonstante in beiden Richtungen, parallel und senkrecht zum Felde, dieselbe sein muß. Voraussetzung bei dieser Betrachtung ist allerdings, daß die im optischen Gebiet gültigen Dispersionsformeln bei der Frequenz $\nu = 0$ den richtigen Wert der Dielektrizitätskonstante ergeben, was wohl nicht sicher ist, aber doch um einer möglichst engen Analogie zwischen klassischer und Quantentheorie willen zunächst wahrscheinlich scheint.

[2]) N. Bohr, Quantentheorie der Linienspektren (Braunschweig 1922), S. 107.

Über eine Formulierung der elektromagnetischen Gesetze, welche eine Eingliederung der Quantentheorie gestatten könnte.

Von **H. A. Senftleben** in Barsinghausen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 30. Dezember 1924.)

Unter Zugrundelegung der Feldgleichungen für den leeren (euklidischen) Raum wird versucht, eine Formulierung der elektromagnetischen Gesetze zu erreichen, welche die Quantentheorie mit umfassen könnte. Unter Aufrechthaltung der Erhaltungssätze des Feldes geschieht dies namentlich durch Einführung von latenten Reservoiren, als welche die aus der Betrachtung im Felde auszuschließenden (singulären) Quellgebiete des Feldes dienen. Im limes $h = 0$ erhält man dann wieder alle Resultate der Lorentzschen Theorie.

Die elektromagnetischen Feldgesetze in ihrer landläufigen von H. A. Lorentz herrührenden und auf inhomogenen (d. h. eine Ladungs- und Stromdichte enthaltenden) Differentialgleichungen beruhenden Formulierung leiden an zwei verschiedenen Mängeln:

Erstens sind sie nämlich außerstande, aus sich heraus für das Bestehen von substantiellen Ladungsquanten im Felde eine Erklärung zu geben, da die auf die einzelnen Volumelemente der Ladung ausgeübte Kraft nicht verschwindet.

Zweitens versagen sie zur Darstellung der mit der Erzeugung (und Absorption) von hochfrequenten Wechselfeldern, dem Licht, im Zusammenhang stehenden Gesetzmäßigkeiten, die zur Aufstellung einer besonderen, der Lorentzschen Theorie widerstreitenden, aber in der Frage der Molekelkonstitution sehr erfolgreichen „Quantentheorie" geführt haben.

Um den ersten Mangel abzustellen, stehen zwei Wege offen: Man kann entweder daran denken, die Lorentzschen Gleichungen umzugestalten — was aber nach den bisherigen Versuchen [von Mie u. a.][1]) im wesent-

[1]) Vgl. Enz. d. math. Wiss. V, Art. Relativitätstheorie V.

lichen nur den Erfolg hatte, ihre Einfachheit zu vernichten, ohne ein nachweisbares neues physikalisches Resultat zu ergeben — oder aber man muß prinzipiell darauf verzichten, die Ladungsquanten noch durch Feldgleichungen beschreiben zu können. Dieser letzte Ausweg, der die Ladungsquanten aus dem Feldgebiet ausschließt, deckt sich also im wesentlichen mit der von H. Weyl einmal vertretenen Auffassung, sich die Ladungsquanten als „Löcher im Raume" (d. h. Felde) vorzustellen. Sie dürfte an sich dem Wesen eines Atomismus der Elektrizität angemessener sein, weil hier das Elektrizitätsatom, das Ladungsquantum, als letztes Element der Erkenntnis auftritt. — Man behält dabei insbesondere den Vorteil der mathematischen Durchsichtigkeit, gewinnt — neben allen Resultaten der Lorentzschen Theorie — vor allem jedoch die Möglichkeit, auch den zweiten Mangel beseitigen zu können und Elektrodynamik und Quantentheorie so weit aneinander anzupassen, daß Widersprüche zwischen beiden Theorien ganz ausgeschaltet werden können. Die Anpassung geschieht dabei durch Eliminierung von ungeeigneten Elementen, wofür insbesondere das nach der Lorentzschen Theorie für ungleichförmig bewegte Ladungen geltende Elementargesetz und die Dynamik dieser Theorie in Frage kommen, unter Zugrundelegung einer Fassung der Quantentheorie, wie sie der von N. Bohr in letzter Zeit[1]) angenommenen Auffassung nahe steht.

Dabei wird man auch bis zum gewissen Grade der vom Verfasser früher[2]) vertretenen Ansicht gerecht, daß die vollständige raumzeitliche Beschreibung nur „im großen" der Wirklichkeit entsprechend ist, indem eine solche also nur auf das ausgedehnte, von der Materie bereits abgetrennte Wellenfeld Anwendung findet.

Wir werden im folgenden an der elektromagnetischen Wellentheorie des Lichtes festhalten, da diese stets Geltung behalten wird, solange wir raumzeitliche Messungen an optischen Geräten werden zu erklären haben. Es sind also die homogenen elektromagnetischen Feldgleichungen für den leeren euklidischen Raum beizubehalten, die auf Wellengleichungen führen und alle Polarisations- und Interferenzerscheinungen erklären.

Diese Gleichungen besitzen alle eine Reihe von Invarianzeigenschaften: insbesondere gelten sie in allen gegen das Fixsternsystem mit gleichförmiger Unterlichtgeschwindigkeit bewegten Koordinatensystemen, wobei der Übergang durch die „Lorentztransformation" vermittelt wird.

[1]) Vgl. N. Bohr, H. A. Kramers und J. C. Slater, Über die Quantentheorie der Strahlung. ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924.

[2]) Vgl. H. A. Senftleben, ZS. f. Phys. **22**, 127, 1924.

Die Feldgleichungen zerfallen in zwei Quadrupel, von denen das eine, das „magnetische", schlechthin überall im Raume gelten soll, während das andere, das „elektrische", in singulären Punkten des Raumkontinuums versagen möge. Diese aus dem Felde auszuschließenden Singularitäten bedingen dabei die Quellen (und Senken) des elektromagnetischen Feldes, die Ladungen. — Wegen der Linearität der Gleichungen werden sich die von den einzelnen Quellen ausgehenden Felder einfach superponieren. — Die Feldgleichungen haben eine statische kugelsymmetrische Lösung mit einer einfachen Singularität im Endlichen, die einem ruhenden Ladungsquantum entspricht. Durch eine Lorentztransformation erhält man hieraus das Feld einer gleichförmig bewegten Ladung, wobei der Ausdruck für die Potentiale[1]) mit dem Elementargesetz der Lorentzschen Theorie übereinstimmt. Dies Gesetz gilt hier also nur für gleichförmig bewegte Ladungen, auf die also keine expliziten äußeren Kräfte wirken. Seine Übertragung auf ungleichförmige Bewegungen wird nicht ohne weiteres gerechtfertigt sein, solange als der Konstanten h ein von Null verschiedener Wert zuzuschreiben ist[2]), mit anderen Worten: sie wird approximativ so lange gestattet sein, als es sich um Erscheinungen handelt, bei denen h keine explizite Rolle spielt. Unsere Theorie liefert also nur das Feld von freien Ladungsquanten (Elektronen usw.). Sie wird ferner auch das Feld von freien Molekülen liefern müssen, für das, soweit es aus Kugelwellen besteht, hier die Hertzsche Lösung (und ihre Erweiterung) in Betracht kommen werden[3]).

Die Feldgleichungen sind nun noch ein offenes Schema, solange als die Feldstärken noch mit keinen der Messung unmittelbar zugänglichen Größen in Zusammenhang gebracht sind. Hierzu ist die Einführung einer Dynamik notwendig. Diese ergibt sich aber aus den Feldgleichungen von selbst. Vermöge der Invarianzeigenschaften dieser bestehen gewisse eine Divergenz enthaltende Differentialgleichungen, sogenannte „Erhaltungs-

---

[1]) Es ist anzunehmen, daß das Feld nur vom Zustand der Ladung zu einer früheren Zeit abhängt.

[2]) Das heißt wir müssen dann auf eine rein kinetische Erklärungsweise, nach der jedes Feld als durch bewegte Ladungen erzeugt anzusehen wäre, verzichten. Es braucht dann also insbesondere den hochfrequenten Wechselfeldern, wie sie von strahlenden Molekeln (Atomen) ausgehen, keine (gleichfrequente) Schwingungsbewegung von Ladungen mehr zu entsprechen.

[3]) Ob dabei nur die kugelsymmetrische Lösung oder auch die von C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **69**, 202, 1921, angegebenen Lösungen in Betracht kommen, bleibt noch dahingestellt.

sätze". Definiert man nun gewisse quadratisch aus den Feldstärken gebildete Ausdrücke als Energie- und Impulsdichte des elektromagnetischen Feldes, so sind vier davon als die Erhaltungssätze von Energie und Impuls des Feldes anzusehen, indem diese dort wie eine Flüssigkeit strömen.

Wir werden im folgenden anzunehmen haben, daß die Energie- und Impulsänderungen der aus Ladungsquanten konstituierten Materie durch Energie- und Impulsströmungen im elektromagnetischen Felde zustande kommen, daß also die Übertragung dieser Größen von Materieteilchen zu Materieteilchen stets vermittelst des Feldes geschehen soll. — Dagegen wollen wir hier von einer rein elektromagnetischen Erklärung der Absolutwerte von Energie und Impuls der Materie, d. h. von einer vollständigen Zurückführung dieser Größen auf Energie und Impuls des elektromagnetischen Eigenfeldes der Ladungsquanten, absehen.

Für ein einzelnes ruhendes Ladungsquantum ist diese elektromagnetische Energie endlich, wenn das Eigenfeld begrenzt ist durch eine die Singularität ausschließende kleine Fläche. Der elektromagnetische Impuls verschwindet, weil die Impulsdichte überall Null ist. Die Lorentztransformation liefert daraus dann den elektromagnetischen Impuls und die Energie des gleichförmig bewegten Ladungsquantums. Wenn Energie und Impuls eines freien Ladungsquantums endliche Werte haben sollen, wird die Umgebung der Singularität also jedenfalls nicht mehr als zum Felde gehörig zu rechnen sein.

Wir betrachten nunmehr eine freie Molekel: Vom Standpunkt der „klassischen" Lorentzschen Theorie hätten wir eine solche als ein System von oszillatorisch bewegten Ladungsquanten zu deuten, deren jedem zu jeder Zeit ein gewisser Ort im Raume zuzuordnen wäre. Von unserem nunmehrigen Standpunkt ist das Bild aber wesentlich zu vereinfachen, da die Anwendung der Theorie auf stark ungleichförmige Bewegungen nicht mehr der Wirklichkeit entsprechend ist. — Dagegen soll die Theorie des elektromagnetischen Feldes für ein von der Molekel ausgehendes Wellenfeld in vollem Umfang bestehen, wobei dieses durch die Hertzsche Lösung oder eine Erweiterung derselben dargestellt wird.

Es wird im Sinne der Bohrschen Theorie anzunehmen sein, daß die Molekel in einem oder mehreren Normalzuständen beständig ist. Außerdem kann sie vorübergehend eine abzählbare Mannigfaltigkeit von „angeregten" Zuständen annehmen. Jedem Zustand ist dabei ein ge-

wisses diskretes Wertsystem von „Quantitätsgrößen“ zugeordnet. Als Quantitätsgrößen sind dabei insbesondere solche Größen, wie Impuls, Energie, Drehimpuls, für welche im Felde ein „Erhaltungssatz“ besteht, zu rechnen bzw. aus solchen gebildete Aggregate. Um nun der Molekel unabhängig von einem von ihr ausgehenden Wellenfelde ein solches Wertsystem zuordnen zu können, wird einmal das Wellenfeld als von der Molekel abgetrennt gerechnet werden müssen, andererseits ein gewisses die Singularität der Lösung enthaltendes Gebiet aus dem Felde herauszunehmen sein. Wir wollen dieses auszuschließende Gebiet im folgenden einfach als die „Quelle“ bezeichnen. Eine Quantitätsgröße der Molekel könnte sich nun ändern durch Übergang entweder in das Wellenfeld oder in die Quelle. Wir schließen davon die erste Möglichkeit aus und nehmen an, daß ein Quantitätsübergang von der Molekel auf das Wellenfeld und umgekehrt stets nur durch die Quellen hindurch geschehen kann. Dabei geschieht der Übergang zwischen Molekel und Quelle sprunghaft, indem die Quantitätsgrößen der Molekel sich nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen stets nur um ein ganzes, vermöge der Konstanten h definiertes Quantum verändern, wobei die Molekel von einem Zustand in den anderen übergeht, während der Übergang zwischen Quelle und Wellenfeld sich stetig vollzieht. Dabei wirkt die Quelle also als ein Reservoir, das im zeitlichen Mittel Quantitätsgröße weder aufnehmen noch verausgaben soll.

Bei der spontanen Emission von Lichtstrahlung werden wir uns also vorstellen können, daß die Quelle durch einen sprunghaften Übergang der Molekel von einem Zustand in den anderen gewisse durch h definierte Quanta von Quantitätsgrößen empfängt, die sie dann durch stetige Ausstrahlung auf das Wellenfeld überträgt.

Entsprechend wird bei der Absorption durch die Interferenz der äußeren Welle mit der Kugelwelle[1]) ein Zustrom von Quantitätsgrößen zur Quelle bestehen. Hat diese ein Quantum aufgenommen, so kann dieses dann unter sprunghafter Zustandsänderung auf die Molekel übergehen. Die Kugelwelle wird dabei (neben den emittierten Eigenschwingungen) aus erzwungenen Schwingungen bestehen müssen.

[1]) Vgl. M. Planck, Wied. Ann. **60**, 567, 1897. Über elektrische Schwingungen ... Die dort für die Energieströmung durchgeführte Betrachtung kann leicht durch eine entsprechende für die Drehimpulsströmung ergänzt werden, da deren Radialkomponente vom Schwingungszentrum wieder eine einfache Vektorfunktion der Feldstärken ist.

Anderenfalls bliebe nämlich die Absorption in Normalzuständen, in denen sonst ein konstantes elektrisches Moment anzunehmen sein dürfte, unerklärlich. Es erklärt sich so aber gerade der enge Zusammenhang von optischer Absorption und Dispersion.

Die von der Quelle ausgehenden Emissionsschwingungen werden dabei also aus einzelnen verklingenden oder abgehackten harmonischen Wellenzügen bestehen müssen, in denen sich die bei der Zustandsänderung der Molekel auf die Quelle übertragenen Quanta wiederfinden werden. Die von den Schwingungen erzeugten Spektrallinien werden daher eine gewisse Breite besitzen müssen. Es sei bemerkt, daß diese elementare Breite aber nur so lange rein in Erscheinung treten wird, als nicht von derselben Quelle ausgehende gleichfrequente Wellenzüge miteinander interferieren, solange also zu der Linie nur eine gewisse Zustandsänderung beiträgt.

Der durch die Quelle vermittelte Übergang zwischen Molekel und Feld kann anschaulich also etwa durch folgendes Schema dargestellt werden:

Fig. 1.

wobei das ganze Gebiet außerhalb des kleinen Kreises das Wellenfeld, das Gebiet innerhalb desselben die Quelle und das Ringgebiet die Molekel darstellen soll (wobei also bei räumlicher Deutung eine Überlagerung von Molekel und Wellenfeld anzunehmen wäre).

Da nun die auf die Quelle übertragenen Quanta mit abnehmendem h verschwinden, während andererseits die Häufigkeit der einzelnen Übertragungen entsprechend anwachsen wird[1]), so wird sich im limes $h = 0$ Aufnahme und Abgabe der Quelle nicht nur im zeitlichen Mittel, sondern auch für jedes Zeitelement ausgleichen. Die Quelle wird dann also stauungslos stationär durchströmt, so daß man sie auch außer Betracht lassen und dafür eine unmittelbare Übertragung der Quantitätsgrößen

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **22**, 154, 1924, Nr. 3.

von der Molekel auf das Wellenfeld annehmen könnte, wofür man dann folgendes Schema (Fig. 2) erhalten würde.

Andererseits wird im limes $h = 0$ eine eingehendere Beschreibung der Molekel möglich sein, indem sie dann als ein System von oszillatorisch bewegten Ladungsquanten anzusehen ist, deren Felder durch das Elementargesetz dargestellt sind. Dabei bleibt dann das Wellenfeld in genügendem Abstand von den erregenden Ladungen durch die Hertzsche Lösung dargestellt, wobei dann die im elektrischen Moment auftretenden Schwingungen die der Oszillationsbewegung sind. Die Bewegung der einzelnen Ladungsquanten ist dabei bestimmt durch die nach dem oben Gesagten aufzustellende Forderung, daß der gesamte, vom äußeren und Eigenfelde stammende Energie- und Impulsfluß durch die kleine die Singularität ausschließende Fläche verschwinden soll, da ja eben die Quelle im limes $h = 0$ in Summa nichts aufnimmt noch abgibt und hier nur den Übergang von Energie und Impuls zwischen dem äußeren und dem Eigenfelde vermittelt. — Das bringt dann also mit sich, daß bei einer Molekel im limes $h = 0$ jede Quantitätsgröße nur eine

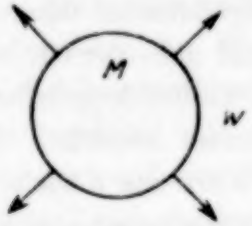


Fig. 2.

stetige Änderung erfahren kann durch einen Fluß durch die die Molekel außen vom Wellenfelde abtrennende Fläche. Wendet man also unter den gesagten Voraussetzungen den Erhaltungssatz des Feldimpulses auf das Feld eines Ladungsquantums an, das innen von einer kleinen die Singularität ausschließenden, nach außen von einer gewissen großen (Kugel-)fläche begrenzt ist, so ergibt sich aus dem Verschwinden des Impulsflusses durch die kleine Fläche, daß die Änderung des zwischen den Kugeln eingeschlossenen Impulses gleich der von dem äußeren Felde herrührenden Lorentzschen Kraft[1]) ist, vermehrt um den vom Eigenfelde herrührenden Impulsfluß durch die äußere Fläche in die Wellenzone. Es sei bemerkt, daß es dabei nicht auf eine rein elektromagnetische Deutung

[1]) Man kann am einfachsten den Ausdruck zunächst für ein Ruhsystem ableiten und dann durch die Lorentztransformation verallgemeinern.

des Impulses ankommt. Es kann nämlich die Lorentzsche Kraft ebenso auch als ein durch das Zusammenwirken vom äußeren Felde und dem Eigenfeld der Ladung zustandekommender Impulsfluß gedeutet werden, der von außen in das Feldgebiet eindringt. — Entsprechendes gilt für die Energie. — Solange nun der vom Eigenfeld herrührende und Ausstrahlung bedingende Energie- und Impulsfluß durch die äußere Begrenzungsfläche des Feldes relativ klein und zu vernachlässigen ist, erhält man somit für Ladungsquanten die bekannten dynamischen Gleichungen. — Dabei sind aber Impuls und Energie in ihren Absolutwerten noch undefiniert, solange die begrenzende äußere Fläche nicht festliegt. Sie würden nämlich von der Vorgeschichte abhängen und insbesondere über jede Grenze wachsen können, wenn man die Fläche ins Unendliche legen wollte. Um dies zu vermeiden, werden wir das Wellenfeld durch eine endliche Fläche von dem Eigenfeld räumlich abtrennen müssen, die so zu legen sein wird, daß innerhalb derselben die Verhältnisse noch näherungsweise wie bei einem gleichförmig bewegten Ladungsquantum sind. Das wird dann also mit sich bringen, daß die klassische Beschreibung auch nun mit einer gewissen Approximation möglich sein wird. Der Grund dafür liegt offenbar daran, daß das Wellenfeld nicht von vornherein vom Eigenfeld getrennt ist, sondern daß durch das Elementargesetz für beides ein Ausdruck geliefert wird.

Es sei hier noch folgendes bemerkt: Energie- und Impulsquanten werden auch für endlichen Wert von h klein, wenn es sich um schwach beschleunigte Bewegungen handelt (wo also ν klein ist), bei welchen die Bildung eines Wellenfeldes außer Betracht kommt. In diesem Falle werden dann auch die dynamischen Gleichungen ihre Gültigkeit behalten, wie sich dies z. B. bei der Ablenkung von Korpuskularstrahlen durch statische Felder bestätigt.

Es möge nun schließlich noch der Übergang $h \to 0$ mit Hinblick auf die Breite der Spektrallinien näher betrachtet werden: Solange $h \neq 0$ ist, wird die Molekel im allgemeinen ein Spektrum von isolierten Linien mit festen Schwingungszahlen besitzen, denen nach dem oben Gesagten eine gewisse Breite zukommen wird. Nimmt h ab (etwa wie die reziproken ganzen Zahlen), so wird die Anzahl der Zustände zwischen zwei Wertsystemen der Quantitätsgrößen entsprechend zunehmen und es werden sich zwischen die bestehenden Linien immer mehr neue einschalten. Da außerdem [wegen Abnahme[1]) der Lebensdauer] noch eine Breitezunahme

[1]) Vgl. Anm. S. 632.

erwartet werden könnte[1]), so wird es schließlich dazu kommen, daß die benachbarten Linien zusammenfließen. Damit wird sich dann der Charakter des ausgesandten Spektrums verändern, wobei dann der Aufbau aus harmonischen Summanden mit gewissen isolierten Schwingungszahlen seine Bedeutung im allgemeinen verlieren wird. Das würde dann aber gerade der Art der Bewegung entsprechen, die man bei einer aus mehr als zwei Ladungsquanten konstituierten klassischen Molekel im allgemeinen aus der Dynamik erwarten kann. Eine Ausnahme hiervon machen jedoch die „quantisierbaren" Molekeln: Bei diesen treten Zustandsänderungen, bei welchen sich das System der Quantitätsgrößen um gewisse Quanta ändert, bei derselben emittierenden Molekel im limes $h = 0$ mit einer gewissen Häufigkeit auf, wobei solche gleichen Übergänge zu Wellenzügen Veranlassung geben, deren Schwingungszahlen mit der einer isolierten Schwingungszahl eines Fouriergliedes der Bewegung übereinstimmen. Es werden diese einzelnen Wellenzüge vermöge ihrer spektralen Breite dann also einem zusammenhängenden Wellenzuge von zeitlich stetig veränderlicher Amplitude und Schwingungszahl gleichkommen.

Es scheint also durch die vorliegende Formulierung der elektromagnetischen Feldgesetze (vermöge der Einführung der Singularitäten) die Möglichkeit geschaffen, die Quantentheorie in das System einzuordnen, wobei man im limes $h = 0$ wieder alle Resultate der Lorentzschen Theorie erhält. — Es sei bemerkt, daß eine Reihe von Resultaten wie insbesondere der Satz von der Trägheit der Energie ganz allgemein in derselben Weise wie früher auch in der neuen Formulierung zu erhalten ist. Es werden von dieser aber auch bei Vernachlässigung der Molekularstruktur der Materie für das materielle Kontinuum die Gleichungen der phänomänologischen Elektrodynamik (von Minkowski) geliefert. Wird nämlich das Feld der einzelnen Molekel durch eine Erweiterung der Hertzschen Lösung[2]) gegeben — die Hertzsche Lösung würde keine Magnetisierung geben können —, so gelangt man durch Mittelwertbildung zu Werten für die elektromagnetischen Potentiale, die das Integral von inhomogenen Differentialgleichungen von der Form der Lorentzschen sind, aber dann durch geeignete Zusammenfassung die Form der Minkowskischen Differentialgleichungen annehmen.

---

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **24**. 79, 1924, Nr. 2. Es sei bemerkt, daß der Übergang zu großen Quantenzahlen hiernach durchaus keine Breitezunahme zu geben braucht. Dies ist jedoch immer der Fall, wenn h bei konstanten Quantitätsgrößen abnimmt.

[2]) Es braucht dies nicht bloß die kugelsymmetrische Lösung zu sein.

Es muß schließlich aber erwähnt werden, daß eine Reihe von Unvollkommenheiten in den Begriffen noch bestehen geblieben sind. Das gilt insbesondere von der Zurückführung von Energie und Impuls der Materie auf das elektromagnetische Feld. — Wir wollen dabei von der Konstanten h ganz absehen. Es kann dann nämlich die elektromagnetische Energie eines gleichförmig bewegten Ladungsquantums wegen der Trägheit der Energie nur $^3/_4$ der Gesamtenergie ausmachen, wenn der Impuls rein elektromagnetisch gedeutet wird. Der Grund dafür liegt offenbar an dem Maxwellschen Tensor, dessen über das Eigenfeld erstrecktes Volumintegral nicht verschwindet. Es könnte daher versucht werden, unter Zuhilfenahme einer allgemeinen nicht überall im Raume gleichen Metrik, einen allgemeineren Tensor in die Erhaltungssätze einzuführen, bei welchen der Maxwellsche im kugelsymmetrischen Felde gerade kompensiert wird.

Über den selektiven lichtelektrischen Effekt an Metallschichten verschiedener Herstellungsart.

Von **Friedrich Gross** in Berlin.

(Eingegangen am 30. Januar 1925.)

Messungen an Kupferschichten, die durch Verdampfen im Vakuum hergestellt sind, nötigen zu der Annahme, daß der Gasgehalt des Metalls für die Existenz eines selektiven lichtelektrischen Effekts von wesentlicher Bedeutung ist.

Gold- und Kupferschichten, die in einer Wasserstoffatmosphäre von ungefähr 0,5 mm Druck durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind, zeigen, wenn sie nicht mit Luft in Berührung gekommen sind, bei Bestrahlung mit Quecksilberlicht ($\lambda = 254\,\mathrm{m}\mu$) die Andeutung eines selektiven lichtelektrischen Effekts [1]). Da meines Erachtens die Frage noch nicht völlig geklärt ist, ob der selektive Effekt an das Vorhandensein des im Metall gelösten Gases gebunden ist, erschien es mir wünschenswert, die Untersuchung über die Existenz eines selektiven lichtelektrischen Effekts fortzusetzen an Schichten, die auf verschiedenem Wege hergestellt waren. Es wurden hierzu die Metalle Cu, Bi und Ag gewählt.

1. Kupfer. Kupfer wurde auf zweierlei Art im Vakuum verdampft.

a) Die Versuchsanordnung entsprach der früher beschriebenen [2]). Im Mittelpunkt einer großen Glaskugel mit mehreren Ansätzen befand sich magnetisch drehbar die zu bestäubende Glasplatte mit Messingfassung von 3 cm Durchmesser. An zwei eingeschmolzenen Kupferstäben, die durch einen der Ansätze führten, war ein quadratischer Rahmen (2,5 × 2,5 cm) aus 3 mm dicken Magnesiastäbchen in horizontaler Lage 2 cm unterhalb der Glasplatte befestigt, um den neun Lagen Cumodraht [3]) von 0,3 mm Durchmesser gewickelt waren; seine Länge betrug 22,5 cm, sein Widerstand etwa 0,12 Ohm. Die lichtelektrische Zelle wurde während des ganzen Versuches mit einer Diffusionspumpe

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **6**, 376, 1921.

[2]) A. a. O. S. 378.

[3]) Cumodraht besteht aus Molybdän und 60 Proz. elektrolytischem Kupfer. Dieser und die im folgenden benutzten Wolframdrähte wurden mir von den Herren Prof. Dr. M. Pirani und Dr. Ewest (Osram-Gesellschaft, Berlin) freundlichst zur Verfügung gestellt. Ich möchte auch an dieser Stelle den genannten Herren hierfür bestens danken.

unter Verwendung von flüssiger Luft ausgepumpt[1]); die Zelle war vollständig mit Kupferdrahtnetz ausgekleidet.

Der Draht wurde langsam angeheizt, bis bei einer Stromstärke von 4,8 Amp. ein rasches Verdampfen des Kupfers eintrat und die Glasplatte sich mit einem sehr schönen Kupferspiegel beschlug. Die Schicht war in 2,5 Minuten so weit verstärkt, daß sie fast undurchsichtig war. Dann wurde der Strom unterbrochen. Nach etwa einer Stunde begann die lichtelektrische Untersuchung, indem wie früher[2]) die Schicht mit Licht ($\lambda = 254\ m\mu$) bestrahlt wurde, einmal, wenn der elektrische Lichtvektor $\mathfrak{E}\parallel$ der Einfallsebene, das zweitemal, wenn $\mathfrak{E}\perp$ zur Einfallsebene gerichtet war.

Die Resultate sind in dem ersten Teil (a) der Tabelle 1 zusammengestellt mit den a. a. O. S. 384, Tabelle 2, gewählten Bezeichnungen. Es bedeuten wie dort φ den Winkel, um den die Glasplatte in zwei Richtungen gedreht wurde, α_1, α_2, α_1' und α_2' die Ausschläge des Elektrometers für jede Stellung, α und α' deren Mittelwerte, $\alpha\parallel$ und $\alpha\perp$ die Mittelwerte, ausgedrückt in Prozenten der Ausschläge bei 0^0, J_s und J_p die nach den Drudeschen Näherungsformeln[3]) berechneten Intensitäten des absorbierten Lichtes, ausgedrückt in Prozenten der beim Winkel $\varphi = 0^0$ absorbierten Lichtmenge, falls das Licht senkrecht oder parallel zur Einfallsebene polarisiert ist, die Kolonnen $\alpha\parallel / J_s$ und $\alpha\perp / J_p$ den Quotienten lichtelektrischer Strom durch absorbierte Lichtintensität.

Aus der nahen Übereinstimmung des Quotienten $\alpha\perp / J_p$ mit 1 folgt, daß der normale Photoeffekt ($\mathfrak{E}\perp$ Einfallsebene) proportional der absorbierten Lichtintensität ist. Die Abweichung des Quotienten $\alpha\parallel / J_s$ von 1 zeigt, daß keine Proportionalität zwischen Photostrom und absorbierter Lichtmenge besteht, falls der elektrische Lichtvektor $\mathfrak{E}\parallel$ zur Einfallsebene schwingt, daß also ein selektiver Effekt vorhanden ist.

Zum Vergleich sind die Zahlen, welche früher an Kupferschichten gemessen wurden, die durch Zerstäuben hergestellt waren, in Tabelle 1 c) beigefügt. Man erkennt, daß der selektive Effekt für die durch Verdampfen gebildete Schicht bei weitem geringer ist. Gegen die Vermutung, daß Molybdän beim Verdampfen mit herübergerissen wurde, spricht die gute Übereinstimmung der Zahlen $\alpha\perp$ mit J_p. Das verschiedene Verhalten scheint daher einmal in dem Fehlen der Wasserstoff-

[1]) Die flüssige Luft wurde von der Firma Moosdorf und Hochhäusler, Berlin-Treptow, in dankenswerter Weise bereitwilligst zur Verfügung gestellt.

[2]) Vgl. ZS. f. Phys. **6**, 376, 1921.

[3]) Drude, Wied. Ann. **35**, 523, 1888.

atmosphäre beim Verdampfen begründet zu sein; ferner wird das im Metall gelöste Gas während des Verdampfens zum Teil abgegeben sein, jedoch nicht vollständig wegen der geringen Dauer des Prozesses (2,5 Minuten). Auch Gefäßwände und Metallteile im Innern der Zelle waren wegen der geringen Erwärmung sicher nur teilweise von okkludiertem Gase befreit. Während der Abkühlungszeit (1 Stunde) wird daher wieder Gas aus der Umgebung von der Kupferschicht aufgenommen sein. Inwieweit diese Vorgänge von Einfluß sind, geht aus dem folgenden Versuch deutlicher hervor.

Tabelle 1. a) Cu verdampft aus Cumodraht im Vakuum[1]), fast undurchsichtige Schicht. Alter der Schicht 1 Stunde. λ = 254 mμ.

	Elektr. Lichtvektor $\mathfrak{E}$ ∥ Einfallsebene						Elektr. Lichtvektor $\mathfrak{E}$ ⊥ Einfallsebene					
φ^0	a_1	a_2	a	$a_\parallel$	J_s	$a_\parallel / J_s$	a'_1	a'_2	a'	$a_\perp$	J_p	$a_\perp / J_p$
0	19	20	19,5	100	100	1,00	21,5	20	20,7	100	100	1,00
60	30	31	30,5	156	125,4	1,24	13,5	15	14,2	68,6	69	0,99

b) Cu verdampft aus einem Magnesiatiegel im Vakuum[1]), fast undurchsichtige Schicht. Alter der Schicht 1 Stunde. λ = 254 mμ.

0	25,5	—	25,5	100	100	1,0	25,5	25,5	25,5	100	100	1,0
60	34	30	32	126	125,4	1,0	18,5	16	17,3	70	69	1,0

c) Cu kathodisch zerstäubt in Wasserstoff[1]), Schichtdicke 74,4 . 10^{-7} cm[2]). Alter der Schicht 22 Minuten. λ = 254 mμ.

0	38,3	38,7	38,5	100	100	1,0	39,7	40,1	39,9	100	100	1,0
60	65,7	66,6	66,2	172,8	125,4	1,4	27,6	29,2	28,4	71,2	69	1,05

b) An Stelle des Rahmens trat ein Magnesiatiegel mit Wolframdrahtwicklung; er war an den Kupferstäben befestigt, so daß er sich etwa 2 cm unterhalb der Glasplatte befand, auf welcher der Spiegel niedergeschlagen werden sollte[3]).

Der Magnesiatiegel (Nr. 05134 der staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin) hatte die Maße: Höhe 2 cm, Öffnung 0,8 cm, er wurde mit etwa 0,5 g elektrolytischen Kupfers (Kahlbaum) beschickt. Die Wicklung bestand aus zwölf Windungen Wolframdraht vom Durchmesser 0,2 mm.

[1]) Die Zahlen der Tabellen a, b und c sind nicht direkt miteinander vergleichbar; man muß 1 a) mit 2 multiplizieren.

[2]) A. a. O. wurde gefunden, daß Kupferschichten von etwa 50 . 10^{-7} cm Dicke an keine Änderung des lichtelektrischen Effekts mit zunehmender Dicke zeigten. Hinreichend dicke Schichten miteinander zu vergleichen, erscheint daher unbedenklich.

[3]) Eine Anordnung, wie sie von Pohl und Pringsheim (Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 506, 1912) angewendet wurde, kam hier wegen der hohen Stromstärken nicht in Frage.

In die äußere Wand des Tiegels war ein Gewinde eingefeilt, so daß der Draht festlag und die Windungen keinen Kurzschluß bilden konnten. Der Widerstand der Wicklung betrug etwa 5 Ohm, die Stromstärke 4,5 Amp. (Gleichstrom), so daß also eine Energie von über 100 Watt hineingeschickt wurde.

Diese Anordnung wurde nach vielfachen Vorversuchen gewählt. Eine geringere Drahtstärke erwies sich nicht als zweckmäßig. Es war ursprünglich Wolframdraht von 0,1 mm Stärke in doppelter Lage gewickelt. Das Kupfer verdampfte dann schon bei einer Stromstärke von 4,1 Amp., jedoch zerstäubte der Wolframdraht dabei, verunreinigte den Kupferspiegel und der Magnesiatiegel sah nach dem Glühen grau aus. Nach dem Vorgange von Gerlach[1]), der Molybdändraht den Vorzug gibt, wurde versucht, den Wolframdraht durch eine Umkleidung zu schützen: es wurde ein weiteres Rohr aus Marquardtscher Masse über den Tiegel geschoben und der Zwischenraum zwischen Tiegel und Rohr durch Aluminiumoxyd ausgefüllt, das mit Wasser angefeuchtet war. Ein solcher Ofen gab jedoch Verunreinigungen ab.

Auch anodische Verdampfung führte nicht zum Ziel. Um nicht zu große Stromstärken wegen der Einschmelzstellen anwenden zu müssen[2]), wurde nach Art der Ultraröhren der Herren Spanner an einem dritten Kupferstab eine zylindrische Anode aus Kupferblech (Länge 1 cm, Durchmesser 0,4 cm, Wandstärke 0,1 mm) eingeführt und als Kathode ein mit Oxydgemisch[3]) bestrichener Platin-Iridiumdraht von 0,1 mm Dicke und 1,5 cm Länge hindurchgezogen. Schon bei einem Glühstrom von 2 Amp. bei 4 Volt und einem Anodenstrom von 260 Milliamp. bei 220 Volt angelegter Spannung schmolz der Kupferzylinder weg und kam nicht zum Verdampfen. Wickelte man Kupferdraht auf einen Tantalzylinder, so wurde das Tantal von dem schmelzenden Kupfer angegriffen und der Spiegel wurde nicht rein.

Der Tiegel mit der Wicklung aus 0,2 mm starkem Wolframdraht wurde äußerst vorsichtig unter ständigem Pumpen angeheizt, es dauerte ungefähr zwei Stunden, bis man auf die zum Verdampfen notwendige Stromstärke kam; der Tiegel sah nach dem Glühen rein weiß aus. Die

[1]) Herr Prof. Dr. Gerlach (Frankfurt a. M.) hatte die Liebenswürdigkeit, mir diese Methode brieflich mitzuteilen, wofür ich ihm bestens danke. Man vgl. die inzwischen erschienene Arbeit W. Gerlach, Ann. d. Phys. **76**, 163, 1925.

[2]) Vgl. auch Janicki, Ann. d. Phys. **29**, 833, 1909.

[3]) Für Überlassung dieses Oxydgemisches sowie anderer Materialien bin ich den Herren Spanner (Radio-Röhren-Laboratorium Dr. Gerd Nickel, Berlin) zu Dank verpflichtet.

Glashohlkugel wurde dabei lange Zeit sehr heiß [viel heißer als bei dem Versuch 1 a)], ohne Schaden zu nehmen, obwohl der glühende Tiegel an der nächsten Stelle nur etwa 3 cm von der Wandung entfernt war. Die Herstellung des Spiegels erforderte etwa 15 Minuten, er war dann kaum noch durchsichtig. Nach etwa einer Stunde begann die lichtelektrische Messung, deren Ergebnisse im zweiten Teil (b) der Tabelle 1 zu finden sind.

Es zeigt sich, daß eine solche durch Verdampfen hergestellte Kupferschicht keinen selektiven Photoeffekt in dem betrachteten Spektralgebiet aufweist: die Verhältniszahlen $\alpha_{\parallel}/J_s$ sind in hervorragend guter Übereinstimmung mit der 1, d. h. die Lichtabsorption und der Photostrom sind einander proportional, auch wenn der elektrische Lichtvektor $\mathfrak{E}\parallel$ der Einfallsebene gerichtet ist.

Das verschiedenartige Verhalten der drei Schichten läßt sich nicht durch ihre verschiedene Konstitution erklären. Allerdings haben Schichten, die durch Zerstäubung gewonnen sind, wohl mehr schwammige Beschaffenheit; man konnte sie durch Reiben mit Filtrierpapier von der Glasplatte entfernen; Goldschichten leicht, Kupferschichten schwer. Dagegen konnte man die beiden durch Verdampfen gebildeten Kupferschichten mit Papier abputzen, ohne daß, abgesehen von einigen Kratzern, eine Verletzung der Schicht eintrat. Die Zerstäubungsschichten aus Kupfer sahen ferner in der Durchsicht grün mit einem Stich ins Gelbe aus, beide Verdampfungsschichten rein grün. Während es ferner immer möglich war, durch Zerstäuben oder Verdampfen aus Cumodraht einen leitenden Kontakt zwischen der Schicht und der Messingfassung der Glasplatte herzustellen, mußten hier zwei Vorversuche aufgegeben werden, da keine Leitung von Schicht zu Fassung vorhanden war, obwohl die Schichten dicker waren als alle Zerstäubungsschichten. Vor Ausführung des oben angegebenen Versuches wurde daher der Rand der Glasplatte chemisch versilbert. Obgleich also die beiden Schichten 1 a) und 1 c) offenbar verschiedene Konstitution besaßen, zeigten sie doch einen ähnlichen lichtelektrischen Effekt, während die ähnlichen Schichten 1 a) und 1 b) sich lichtelektrisch wesentlich unterschieden[1]).

[1]) Vgl. hierzu R. Suhrmann (ZS. f. Phys. **19**, 1, 1923), der findet, daß der lichtelektrische Effekt nicht von der durch Glühen verursachten Strukturänderung eines Platinbleches beeinflußt wird. Allerdings wird es sich hier wohl nur um den normalen Effekt handeln können, da ein selektiver Effekt am Platin bisher nicht gefunden ist. Der Verfasser beobachtete ferner an Goldschichten auf Quarz (ZS. f. Phys. **15**, 40, 1923) eine Abhängigkeit des selektiven Effekts von der Struktur der Oberfläche. Vielleicht war die Menge des in der Schicht enthaltenen Gases in dem Falle jener merkwürdigen Tropfen- oder Blasenausbildung größer als für die regelmäßig ausgebildeten.

Man wird daher auf Grund der vorliegenden Ergebnisse zu der Annahme geführt, daß der selektive Effekt an das Vorhandensein des im Metall gelösten Gases gebunden ist[1]).

Es muß dahingestellt bleiben, ob diese Schichten überhaupt keinen selektiven Effekt besitzen, oder ob er nur nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben ist. Im Einklang mit letzterem steht die Tatsache, daß die Empfindlichkeit (Ausschlag des Elektrometers für $\varphi = 0^0$) der Schichten 1 a) und 1 c) ungefähr gleich war, die der Schicht 1 b) geringer[2]). Die Empfindlichkeit jeder Kupferschicht war während der Messung beinahe konstant[3]).

Auffallend ist die außerordentlich geringe Abweichung der Zahlen $\alpha_\perp$ untereinander (Tabelle 2): es scheint demnach, in Übereinstimmung mit einem früheren Befund[4]), der mehr oder weniger große Gasgehalt des Kupfers sowie ferner die verschiedene Konstitution nicht von wesentlichem Einfluß auf die optischen Konstanten zu sein[5]).

2. Wismut. a) Wismutspiegel durch kathodische Zerstäubung hergestellt. Die Versuchsanordnung glich der früher beschriebenen[6]). Die Kathode war eine kreisrunde Wismutplatte aus Bi (Kahlbaum) gegossen, von 2,5 cm Durchmesser und 1 mm Dicke. Der Stromzuführungsdraht war angeschmolzen. Durch das Palladiumrohr wurde Wasserstoff zugelassen bis zu einem Druck von 0,5 mm Hg. Es wurde mit Gleichstrom (Akkumulatoren, 2000 Volt) zerstäubt. Nachdem die Wismutkathode $1^1/_2$ Stunden mit 5 Milliamp. bei zugedeckter Glasplatte gereinigt war, wurde die Schutzplatte durch magnetische Drehung der Glasplatte abgeworfen und die Wismutschicht hergestellt: Zeit 30 Min., Stromstärke 5,4 Milliamp., Gasfüllung Wasserstoff vom Druck 0,5 mm, Kühlung mit flüssiger Luft. Danach wurde mit der Diffusionspumpe abgepumpt.

Die Ergebnisse der lichtelektrischen Messung zeigen, daß ein selektiver Photoeffekt in der Nähe von 254 mμ fehlt[7]) (Tabelle 2a).

[1]) Vgl. hierzu die zusammenfassende Darstellung von G. Wiedmann, Über die Entwicklung der normalen und selektiven Lichtelektrizität seit 1914, Jahrb. d. Radioakt. **19**, 112, 1922.

[2]) Vgl. Anm. 1, S. 639.

[3]) A. a. O. S. 391.

[4]) A. a. O. S. 393.

[5]) Im Gegensatz zum Platin, vgl. v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 117, 1910.

[6]) A. a. O. S. 378 ff.

[7]) Berechnet man nach der Lindemannschen Formel $\lambda_{max} = 65{,}3\sqrt{a/n}$ (Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 482, 1911), a = Atomvolumen, n = Wertigkeit, deren Brauchbarkeit für eine Reihe von Metallen sich erwies (ZS. f. Phys. **7**, 316, 1921), so findet man für dreiwertiges Wismut $\lambda_{max} = 174$, für $n = 5$, $\lambda_{max} = 135$ mμ.

die Quotienten $\alpha_\perp / J_p$ und $\alpha_\parallel / J_s$ sind näherungsweise gleich 1. Die absorbierten Lichtintensitäten J_s und J_p sind auch hier nach den Drudeschen[1]) Näherungsformeln berechnet. Die optischen Konstanten des Wismuts sind nach Meier[2]) für $\lambda = 274{,}9$, $n = 0{,}992$, $k = 1{,}152$ für $\lambda = 257{,}3$, $n = 0{,}991$, $k = 1{,}006$. Hieraus wurde durch Extrapolation gefunden für $\lambda = 254$, $n = 0{,}991$, $k = 0{,}977$.

Die Empfindlichkeit der Schicht war mit der Zeit abnehmend: anfangs war der Elektrometerausschlag für den Einfallswinkel $\varphi = 0^0$ $\alpha_1' = 92$ mm, nach 10 Min. $\alpha_2' = 82$, und blieb dann einigermaßen konstant: nach 30 Min. $\alpha_3 = 80$. Zerstäubungsschichten aus Gold zeigten demgegenüber eine starke Zunahme der Empfindlichkeit, solche aus Kupfer wesentliche Konstanz[3]). Zerstäubtes Wismut sah in der Durchsicht grau aus; die Oberfläche der Schicht war blank, hatte aber nicht die bekannte rötlich-silberweiße Farbe des Wismuts, sondern eine silberweiße.

Tabelle 2. a) Bi kathodisch zerstäubt in Wasserstoff, Schichtdicke $40 \cdot 10^{-7}$ cm[4]). Alter der Schicht 21 Minuten. $\lambda = 254$ mμ.

	Elektr. Lichtvektor $\mathfrak{E} \parallel$ Einfallsebene						Elektr. Lichtvektor $\mathfrak{E} \perp$ Einfallsebene					
φ^0	α_1	α_2	α	$\alpha_\parallel$	J_s	$\alpha_\parallel / J_s$	α_1'	α_2'	α'	$\alpha_\perp$	J_p	$\alpha_\perp / J_p$
0	84	80	82	100	100	1,00	92	82	87	100	100	1,0
60	86	86	86	105	99	1,06	78	69	73,5	84	77	1,1

b) Bi verdampft aus einem Magnesiatiegel im Vakuum, Schichtdicke $176 \cdot 10^{-7}$ cm. Alter der Schicht 15 Minuten. $\lambda = 254$ mμ.

0	54	51	52,5	100	100	1,00	56	57	56,5	100	100	1,00
60	54	56	55	105	99	1,06	44	46	45	80	77	1,04

b) Wismutspiegel durch Verdampfen von Wismut aus einem Magnesiatiegel hergestellt. Ein Magnesiatiegel von der Form wie in 1 b) beschrieben, wurde mit doppelt gelegtem Wolframdraht von 0,1 mm Stärke bewickelt, er wurde mit etwa 0,5 g Bi (Kahlbaum) beschickt, das aus dem Innern eines größeren Stückes herausgebrochen war. Die Stromstärke betrug 3 Amp., der Widerstand der Wicklung etwa 10 Ohm. Über den Tiegel war ein Porzellandeckel (Durchmesser 3,5 cm) mit einem Loch gelegt, in das die Öffnung des Tiegels gerade hineinpaßte. Es wurde dauernd mit der Diffusionspumpe gepumpt und mit flüssiger

[1]) Drude, Ann. d. Phys. **35**, 523, 1888.
[2]) Meier, ebenda **31**, 1027, 1910.
[3]) A. a. O. S. 388 und 391.
[4]) Die Schichtdicke wurde durch Wägung bestimmt wie a. a. O. S. 383.

Luft gekühlt. In 5 Minuten etwa war die Schicht gebildet, ihre Oberfläche war rein glänzend und silberweiß ohne Schleier wie die Zerstäubungsschicht; auch wie diese war sie anfangs in der Durchsicht grau.

Es wurde bei allen Versuchen beobachtet, daß der Wolframdraht (Durchmesser 0,1 cm) bei neuer Wicklung bis 3 Amp. vertrug, ohne hell zu leuchten; erst darüber, oder bei unvorsichtiger Steigerung der Stromstärke schon vorher, erschien er plötzlich ganz hell und die Stromstärke sank um ein paar Zehntel Ampere. Vielleicht wurde der Draht oberflächlich karboriert durch Reste von Kittdämpfen. Um eine blanke Abscheidung des Wismuts auf der Glasplatte zu erhalten, mußte dieses helle Aufleuchten vermieden werden, denn sonst wurde der Wismutspiegel teilweise grau. Wurde unter dem Tiegel nach Art eines Reflektors ein gewölbtes Kupferblech angebracht, so wurde merkwürdigerweise der ganze Spiegel weißgrau mit deutlicher Schattenbildung des Tiegels. Glühte der Wolframdraht hell, so wurde auch bei aufgelegtem Porzellandeckel der Wismutspiegel teilweise grau. Wurde die Glasplatte durch eine 3 mm dicke auf Hochglanz polierte Messingplatte ersetzt, so änderte das nichts[1]). Da diese abnorme Ausbildung nicht gleichmäßig über die ganze Oberfläche verbreitet war, konnten die grauen Schichten für die lichtelektrische Messung nicht verwendet werden. Im Mikroskop betrachtet schien die graue Fläche aus einzelnen grauen Tröpfchen zu bestehen.

Mit der blanken Wismutschicht, die das gleiche Aussehen hatte wie die durch kathodische Zerstäubung gebildete, wurden die Resultate der Tabelle 2 b) erhalten, aus denen hervorgeht, daß auch bei der durch Verdampfen gebildeten Wismutschicht ein selektiver Effekt in der Nähe von 254 mμ nicht vorhanden ist.

Auch die Empfindlichkeit dieser Schicht nahm mit der Zeit ab: nach 16 Minuten betrug der Ausschlag des Elektrometers für $\varphi = 0^0$ 56 mm, nach 30 Minuten 51 mm. Innerhalb der gleichen Zeit zeigten graue Wismutschichten eine Empfindlichkeitsabnahme von etwa 25 Proz.

Die Empfindlichkeit der Zerstäubungsschicht war erheblich größer als die der Schicht, welche durch Verdampfen hergestellt war (Tabelle 2), entsprechend einem verschiedenen Gasgehalt.

3. Silber. Die Messungen des lichtelektrischen Effekts an Silberschichten die durch Verdampfen hergestellt waren, führten zu

[1]) Zum Verdampfen des Wismuts war nur eine Stromstärke von 2,1 bis 2,2 Amp. nötig. Es schien jedoch eine größere Stromstärke günstiger zu sein für Ausbildung von Oberflächen ohne den grauen Schleier.

keinem Ergebnis, ebenso wie früher die Messungen an Zerstäubungsschichten[1]).

Es wurde ein Magnesiatiegel wie unter 2 b) verwendet. Die Stromstärke betrug 3,7 Amp.; in etwa 20 Minuten hatte die Schicht, die anfangs blau durchsichtig war wie die Zerstäubungsschichten, eine Dicke von etwa $300 \cdot 10^{-7}$ cm. Während des ganzen Versuches war die Diffusionspumpe in Gang und wurde mit flüssiger Luft gekühlt. Die Schicht war an der Oberfläche rein und glänzend.

Tabelle 3. a) Ag verdampft aus einem Magnesiatiegel im Vakuum. Schichtdicke $300 \cdot 10^{-7}$ cm. Alter der Schicht 30 Minuten. $\lambda = 254\,\mathrm{m}\mu$.

	Elektr. Lichtvektor $\mathfrak{E} \parallel$ Einfallsebene						Elektr. Lichtvektor $\mathfrak{E} \perp$ Einfallsebene					
φ^0	α_1	α_2	α	$\alpha_\parallel$	J_s	$\alpha_\parallel / J_s$	α'_1	α'_2	α'	$\alpha_\perp$	J_p	$\alpha_\perp / J_p$
0	48	43	45,5	100	100	1,0	60,5	56	58,3	100	100	1,0
60	64	58	61	134	114,6	1,2	52,5	42	47,3	81	69,4	1,2

b) Ag kathodisch zerstäubt in Wasserstoff,
Schichtdicke $63{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm. Alter der Schicht 30 Minuten. $\lambda = 254\,\mathrm{m}\mu$.

0	81	81,5	80	100	100	1,0	84,5	91	86	100	100	1,00
60	116	117,5	116,7	146	114,6	1,3	67,4	69,8	68,6	79,8	69,4	1,15

Die Resultate der Messung sind in Tabelle 3 a) mitgeteilt; zum Vergleich sind die Zahlen für eine Zerstäubungsschicht [3, b)] angeführt. Die Empfindlichkeit nahm mit der Zeit stark ab: nach 20 Minuten war der Ausschlag α'_1 ($\varphi = 0^0$) des Elektrometers 78, nach 30 Minuten 68, nach 42 Minuten 56, nach 48 Minuten 53 und fiel im Verlaufe der nächsten 14 Minuten noch um 5 Teilstriche. Die Quotienten $\alpha_\perp / J_p$ sind von 1 wesentlich verschieden, und daher kann aus den vorliegenden Zahlen wiederum kein Schluß gezogen werden. Eine Wiederholung des Versuches brachte ähnliche unbefriedigende Ergebnisse. Auffällig ist die gute Übereinstimmung beider Tabellen [3 a) und 3 b)] untereinander.

Zusammenfassung.

1. Kupfer, verdampft aus Cumodraht im Vakuum, zeigt einen geringeren selektiven Photoeffekt ($\lambda = 254\,\mathrm{m}\mu$) als in Wasserstoff kathodisch zerstäubtes Kupfer.

2. Kupfer, verdampft aus einem Magnesiatiegel im Vakuum, besitzt keine Andeutung eines selektiven Photoeffekts für $\lambda = 254\,\mathrm{m}\mu$.

[1]) A. a. O. S. 394.

3. Wismutschichten, durch Zerstäuben in Wasserstoff oder durch Verdampfen aus einem Magnesiatiegel im Vakuum hergestellt, sind für $\lambda = 254 m\mu$ nicht selektiv empfindlich.

4. Messungen an Silberschichten, durch Zerstäuben in Wasserstoff oder durch Verdampfen aus einem Magnesiatiegel im Vakuum hergestellt, zeigen gute Übereinstimmung, lassen aber keinen Schluß zu über die Existenz eines selektiven Effekts.

5. Kupferschichten haben fast konstante lichtelektrische Empfindlichkeit, Silber- und Wismutschichten eine mit der Zeit abnehmende.

Zum Schluß möchte ich nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. O. v. Baeyer für wiederholte wertvolle Ratschläge bei Ausführung der vorstehenden Untersuchung meinen besten Dank auszusprechen.

Berlin, Physik. Institut d. Landw. Hochschule, Januar 1925.

Der Charakter des Energieverlustes beim nichtelastischen Stoß[1]).

Von **Oskar Heimstädt** in Wien.

(Eingegangen am 2. Februar 1925.)

Nach der üblichen Behandlung ist der Verlust an kinetischer Energie beim nichtelastischen Stoß als Hauptwirkung zu bezeichnen. Werden die absoluten kinetischen Energien der stoßenden Körper als bewegungsbestimmendes Moment herangezogen, so erweist sich der Energieverlust beim Stoß quer zur Bahnrichtung ebenfalls als Hauptwirkung. Die Frage, ob bei dem Stoß parallel zur Bahnrichtung der Verlust als Nebenwirkung anzusehen ist, wird offengelassen und zu ihrer Entscheidung ein Versuch vorgeschlagen, dessen Anordnung kurz skizziert ist.

Die Physik ist gezwungen, den Vorgang des unelastischen Stoßes auf einen anderen zurückzuführen: den des unterbrochenen elastischen Stoßes. Wenn die Unterbrechung gerade in der Mitte eines solchen Vorganges erfolgt, treten dieselben Erscheinungen auf wie bei dem nichtelastischen Stoß, mit dem Unterschiede, daß an die Stelle der verlorengegangenen, in unbestimmte Formen verwandelten kinetischen Energie (dauernde Deformationen, Wärme, Schwingungsenergie) die potentielle der elastischen Deformation tritt. Die Vorgänge des elastischen Stoßes sind aber die einfachsten aller dynamischen Prozesse, welche samt und sonders durch das zweite Newtonsche Bewegungsgesetz beschrieben werden. Aus diesem Gesetz ergibt sich unter der Festsetzung, daß die Summe der kinetischen und potentiellen Energie unveränderlich ist, die Konstanz der Impulse als Selbstverständlichkeit.

Durch diese Art der Behandlung des nichtelastischen Stoßes ist es möglich, einen direkten Verstoß gegen das Energieprinzip zu vermeiden. Allerdings erhält dadurch der Impulsbegriff in der Dynamik ein höheres Gewicht gegenüber dem Energiebegriff, und wenn beide miteinander in Konflikt geraten, wie in dem Ausnahmefall des nichtelastischen Stoßes, zieht der zweite unbedingt den kürzeren.

Die Umwandlung kinetischer in potentielle Energie bei dem unterbrochenen elastischen Stoß ist dem Bewegungseffekt gleichwertig und gleichgeordnet. Beide sind Hauptwirkungen. Als solche ist auch die Umsetzung kinetischer Energie in molekulare bei dem unelastischen Stoß zu bezeichnen. Denn eine Nebenwirkung im eigentlichen Sinne muß das

[1]) Oskar Heimstädt, Über den nichtelastischen Stoß. ZS. f. Phys. **31**, 72, 1925.

Kennzeichen der Abwandelbarkeit aufweisen und vor allem den Ablauf des Vorganges merklich beeinflussen. Das ist bei dem nichtelastischen Stoß so wenig der Fall, daß der Gedanke, die Energieumsetzung bei diesem Prozeß unter Wahrung eines relativen Charakters der Bewegung, also unter alleiniger Berücksichtigung der relativen Energiedifferenzen der in Reaktion befindlichen Körper, als Nebenwirkung zu behandeln, geradezu unsinnig ist.

Die Ergebnisse der zitierten Abhandlung, nach welchen die wechselseitigen Ablenkungen von einander stoßenden nichtelastischen Körpern sich näherungsweise aus dem absolut genommenen Energieinhalt der Körper ableiten lassen, bieten die Handhabe zu einem Versuch, den nichtelastischen Stoß von anderen Gesichtspunkten aus zu erklären, nämlich als einen unter Verlust vor sich gehenden momentanen Ausgleich der absoluten kinetischen Energien der stoßenden Körper, bei dem der Energieverlust auch als Nebenwirkung auftreten kann. Im voraus kann das Resultat dieses Versuches nicht zweifelhaft sein: Ebenso wie die Alleinherrschaft des Impulsbegriffes eine lässige Behandlung des Energieprinzips im Gefolge haben mußte, muß nun umgekehrt die alleinige Geltung des zweiten einen Verstoß gegen die Impulssätze, insbesondere gegen den dritten Bewegungssatz und wieder nur für den nichtelastischen Stoß als Ausnahmefall nach sich ziehen.

Zunächst mögen die Bedingungen ermittelt werden, unter welchen der Energieverlust als Hauptwirkung betrachtet werden muß, und als Nebenwirkung angesehen werden kann. An Hand der Abbildung zu der vorangegangenen Abhandlung ist der Stoß quer zur Bahnrichtung eines absolut bewegten Systems als schiefer Stoß behandelt worden, wobei aber auf die Verwendung der absoluten Bewegungsgrößen als Vektoren verzichtet und nur die absolute kinetische Energie als bewegungsbestimmendes Moment herangezogen wurde. Der Versuch mit zwei Körpern gleicher Masse, auf welchen sich die Abbildung bezieht, zeigt auf das deutlichste, daß der Energieverlust nur als Hauptwirkung bezeichnet werden kann. Den fast gleichen, in Verlust geratenen Komponenten der kinetischen Energien entsprechen wirkliche (absolute) Bewegungsquantitäten, welcher Ausdruck in diesem Zusammenhang nicht mit dem sonst in demselben Sinne gebrauchten der (relativen) Bewegungsgrößen identisch ist.

Ist aber die Umsetzung kinetischer Energie in molekulare als Hauptwirkung nach der früheren Definition zu betrachten, so ist die Rückführung des Vorganges auf den des unterbrochenen elastischen Stoßes

geboten, oder mit anderen Worten, der Stoß relativ bewegter Massen quer zur Bahnrichtung des absolut bewegten Systems verläuft im allgemeinen so, wie ihn die Physik bisher beschrieben hat. Somit ist auch die Übertragung der Ergebnisse des gedanklichen Versuches mit zwei Körpern gleicher Masse auf zwei Körper verschiedener Masse gerechtfertigt, wie sie in der vorausgegangenen Arbeit durchgeführt wurde, und die einer versteckten Benutzung des Impulsbegriffes gleichzukommen schien. Auch bei dem unterbrochenen elastischen Stoß von Körpern verschiedener Masse quer zur Bahnrichtung zeigt sich derselbe Verlauf der Bewegung nach dem Stoß, wenn die ganz allgemein gelten sollende Festsetzung getroffen wird, daß die in Reaktion stehenden Körper sich in umgekehrtem Verhältnis zu ihrem absoluten Energieinhalt ablenken.

Diese einfache Behandlung des unelastischen Stoßes quer zur Bahnrichtung eines absolut bewegten Systems ist nur so lange erlaubt, als die relativen Bewegungen gegen die absolute klein genug sind, so daß das Arbeitsvermögen der stoßenden Körper im wesentlichen durch ihre Massen bestimmt wird. Dadurch erklärt sich die sehr weitgehende Annäherung an die Impulssätze, und beachtbare Abweichungen von diesen würden sich erst dann zeigen, wenn, unter einer plausiblen Annahme für die Geschwindigkeit der absoluten Bewegung, der Stoß quer zur Bahnbewegung mit mittlerer Geschoßgeschwindigkeit vor sich ginge.

Im Gegensatz zu den einfachen Verhältnissen beim Stoß quer zur Bahnrichtung sind die beim Stoß längs der Bahnrichtung viel weniger durchsichtig. Wohl läßt sich sagen, daß der aktiven Wirkung der absoluten Bewegungsquantität des stoßenden Körpers, d. h. des Körpers mit der größeren absoluten Geschwindigkeit, nur die durchaus passive der Trägheit des gestoßenen Körpers gegenübersteht und daß ein ausgleichendes Mittel, welches für beide Körper gleiche Bedingungen schafft, etwa wie beim elastischen Stoß, nicht vorhanden ist. Das ist ein gewichtiges Argument, dem Energieverlust beim Stoß längs der Bahnrichtung den Charakter als Nebenwirkung zuzuerkennen, aber es ist auch das einzige, dem andere gegenüberstehen. Die Frage, ob der Energieverlust bei diesem Vorgang als Hauptwirkung (Konstanz der Impulse) oder Nebenwirkung (Konstanz der kinetischen Energien) anzusehen ist, kann nach der Ansicht des Verfassers nur durch Versuche entschieden werden.

In welcher Richtung sich diese zu bewegen hätten, soll durch folgende Überlegungen dargetan werden. Wird die Masse des gestoßenen Körpers gegenüber der des stoßenden als sehr groß angenommen, so wird fast die gesamte relative Energie des stoßenden Körpers in molekulare um-

gewandelt. Die große Trägheit des gestoßenen Körpers bildet ein genügendes Äquivalent für die mangelnde absolute Bewegungsquantität. Der Ablauf des Vorganges nähert sich also in seinem physikalischen Bilde sehr stark dem durch die Impulssätze beschriebenen [Gleichung (3) der zitierten Arbeit]. Jedenfalls wird der Energieverlust unter diesen Verhältnissen ein Maximum sein.

In dem Maße, als die Masse des gestoßenen Körpers kleiner wird, muß auch der Verlust an kinetischer Energie, wenn er als Nebenwirkung gelten soll, geringer ausfallen, um bei Körpern von gleicher Masse ein Minimum zu erreichen. Demnach müßten bei Betätigung einer Einrichtung, welche im wesentlichen aus zwei Körpern gleicher Masse besteht, die entgegengesetzt gleiche Beschleunigungen erhalten und darauf durch nichtelastischen Stoß unmittelbar oder mittelbar aufeinander wirken, bei einer bestimmten Orientierung im Raume, welche die jeweilige Richtung der Erdbewegung gegen das Inertialsystem angeben würde, geringe Abweichungen von dem dritten Bewegungssatz auftreten.

Ergäben sich Abweichungen solcher Art, so würden die Fachmänner, hauptsächlich die Vertreter der theoretischen Physik und der theoretischen Astronomie, zu nach dem Vorgebrachten ziemlich naheliegenden, aber sehr weitgehenden Schlußfolgerungen gezwungen werden, die nicht nur auf die Frage der Konstanz der Impulse beschränkt bleiben würden. Im entgegengesetzten Falle wird die absolute Herrschaft der Impulsgesetze so gefestigt, daß der relative Charakter der Bewegung gegen jede Kritik gesichert erscheint.

Über den lichtelektrischen Primärstrom in NaCl-Kristallen.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl** in Göttingen.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1925.)

1. In NaCl-Kristallen, die durch Röntgenlicht verfärbt sind, lassen sich negativer und positiver Anteil eines lichtelektrischen Primärstromes ebenso beobachten, wie bei Kristallen mit hoher Lichtbrechung. Bei Temperaturen unterhalb rund 40° reicht die Wärmebewegung noch nicht zur Auslösung des positiven Anteils, vielmehr ist Einwirkung langwelligen Lichtes nötig. Bei Temperaturen oberhalb 100° fließt der positive Anteil infolge der Wärmebewegung schon nahezu vollständig während der Belichtung; nachfolgendes langwelliges Licht hat keine merkliche Wirkung mehr. — 2. Gewisse Unterschiede im Verhalten gegenüber Diamant, Zinkblende usw. werden dadurch verständlich, daß die Elektronen nur einen kleinen Bruchteil der Kristalldicke durchlaufen. — 3. Wie in Phosphoren mit hoher Lichtbrechung geht auch im NaCl-Phosphor die Phosphoreszenzhelligkeit parallel mit dem positiven Anteil des Primärstromes.

§ 1. In unseren letzten Arbeiten haben wir darzulegen versucht, wie sich der lichtelektrische Primärstrom aus zwei durchaus verschiedenen Anteilen zusammensetzt: Im negativen Anteil bewegen sich die vom Licht abgespaltenen Elektronen trägheitslos zur Anode. Im positiven Anteil bewirken Wärmebewegung oder langwellige Bestrahlung einen trägen Ersatz der zuvor abgewanderten Elektronen. In guten Isolatoren lassen sich beide Anteile des Primärstromes zeitlich nacheinander getrennt beobachten.

Diese Ergebnisse bezogen sich auf reine Exemplare solcher Kristalle, deren lichtelektrische Leitung an einen hohen optischen Brechungsindex geknüpft ist[1]). Im folgenden möchten wir zeigen, daß sich die gleichen Erscheinungen auch in Kristallen nachweisen lassen, in denen das Licht erst nach einer geeigneten Vorbehandlung, etwa mit Röntgenlicht, wirksam wird[2]). Wir wählen das Beispiel des von Röntgen und Joffé untersuchten, mit Röntgenlicht verfärbten NaCl[2]). Wir beginnen mit der Darstellung der Versuche und geben hinterher die Deutung.

§ 2. Versuchsanordnung. Die lichtelektrischen Ströme wurden durch Aufladung eines Einfadenelektrometers (10 Skt. = 1 Volt) gemessen. Dem Elektrometer war ein durch Bernstein isolierter Dreh-

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **5**, 176, § 1. 1921; Phys. ZS. **23**, 417, 1922.

[2]) W. C. Röntgen und A. Joffé, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1. 1921.

kondensator parallel geschaltet. Die Gesamtkapazität einschließlich der statisch geschützten Zuleitungen ließ sich von 1 bis $25 \cdot 10^{-10}$ Farad verändern. Der Durchgang des Fadens durch die einzelnen Skalenteile des Elektrometers wurde mit einem Nadelchronographen (1 sec = 17 mm Papierlänge) festgelegt. Aus den Chronographenstreifen wurde nachträglich die Stärke des lichtelektrischen Stromes ausgerechnet, die als Ordinate in den Kurven 1 bis 6 angegeben ist.

Die Kristalle waren Spaltstücke von natürlichem Steinsalz verschiedener Herkunft. Sie waren mit Röntgenlicht gelb verfärbt, teils kaum für das Auge merklich, teils wie heller Bernstein. Es waren kistenförmige Stücke von rund $3 \times 10 \times 20$ mm Größe. Die großen Flächen waren als Elektroden matt geschliffen und mit Graphit überzogen. Die Kristalle befanden sich in einem zylindrischen, elektrisch heizbaren Ofen, dessen beide Endflächen durch Glasplatten verschlossen waren. Wir sind mit der Temperatur nicht unter 30° heruntergegangen, um die lästigen Isolationsschwierigkeiten durch Oberflächenleitung auszuschalten [1]). Auf der anderen Seite haben wir 130° nicht überschritten, um die dort schon merklich werdende Entfärbung zu vermeiden.

Beim optischen Teil der Anordnung konnten wir in der vorliegenden Untersuchung auf eine spektrale Zerlegung des Lichtes verzichten. Als kurzwelliges Licht benutzten wir die Linien einer Hg-Lampe bei 405 und 436 mμ, die wir mit einem Kupferoxydammoniakfilter aussonderten. Langwelliges (ultrarotes) Licht stellten wir mit einer 5-Amp.-Bogenlampe und einem Hartgummifilter von 0,3 mm Dicke her. Beide Lichtsorten fielen parallel der Längsachse des Ofens in entgegengesetzter Richtung ein und konnten abwechselnd auf den Kristall wirken. Die Verschlußblenden erlaubten einen sehr raschen Wechsel zwischen Hell und Dunkel. — Eine absolute Messung der Lichtintensität unterblieb, da sie bei nicht streng monochromatischem Licht keinen Wert hat [2]). Wir veränderten die Intensität durch Verschiebung einer Linse jeweilig so, daß wir bequeme Durchgangszeiten des Elektrometerfadens erhielten.

---

[1]) Selbstverständlich besteht kein grundsätzliches Hindernis, NaCl-Kristalle auch bei tieferer Temperatur zu einwandfreier Isolation zu bringen. Wir werden demnächst über unsere Beobachtungen lichtelektrischer Ströme bei der Temperatur flüssiger Luft berichten.

[2]) Absolute Messungen, sowohl auf auffallende wie absorbierte Lichtenergie bezogen, bringt die nächste Arbeit von Dr. Gyulai. Sie zeigt, daß die pro Einheit absorbierter Lichtenergie beobachtbare Elektrizitätsmenge proportional der Wellenlänge zunimmt und beweist damit auch für diese Versuche den quantenhaften Charakter der Lichtabsorption.

§ 3. Unsere Beobachtungen betreffen zunächst den zeitlichen Verlauf des lichtelektrischen Stromes in drei verschiedenen Temperaturlagen. a) 30 bis 40°, b) 60 bis 80° und c) 100 bis 130°. Für jede der drei Temperaturlagen bringen wir zwei kennzeichnende Kurven. Die eine bezieht sich auf kleine Lichtintensität und kleine Elektrizitätsmenge, die andere auf große Lichtintensität und große Elektrizitätsmenge. Die an die Elektroden des Kristalles gelegte Spannung betrug 800 Volt.

Im Temperaturgebiet von 30 bis 40° sind die Kristalle im Dunkeln Isolatoren. Beim Beginn der Belichtung setzt der Strom trägheitslos [1]) mit einem endlichen Werte ein. Bei kleiner Lichtintensität (Fig. 1) bleibt er dann zeitlich nahezu konstant. Bei großer Lichtintensität (Fig. 2) sinkt er anfangs rasch, dann langsamer und nähert sich einem stationären Wert. Im Augenblick der Verdunklung sinkt der Strom sprunghaft praktisch auf Null herunter. Im Maßstab der Fig. 2 ist seine Erhebung über die Abszisse gerade noch zu erkennen.

Läßt man nach längerer Dunkelpause das intensive Ultrarot der Bogenlampe auf den Kristall fallen, so steigt der Strom jäh, aber nicht trägheitslos [1]) auf einen hohen Wert und sinkt dann erst rasch, später immer langsamer auf den Wert herab, den wir vor Beginn des Versuches als lichtelektrische Wirkung des Ultrarots im nicht kurzwellig vorbestrahlten Kristall festgestellt hatten. Der Wert dieses lichtelektrischen, vom Ultrarot herrührenden Stromes ist durch schräge Schraffierung gekennzeichnet. Die vom Ultrarot herrührende Stromzacke ist verhältnismäßig viel größer bei den kleinen Elektrizitätsmengen (Fig. 1) als bei den großen (Fig. 2).

Im mittleren Temperaturgebiet von 60 bis 80° besteht im Dunkeln ebenfalls noch völlige Isolation. Auch hier setzt der Strom trägheitslos mit einem endlichen Wert ein. Dann aber tritt gegenüber der niedrigen Temperatur etwas Neues ein: Der Strom steigt bei kleiner Lichtintensität (Fig. 3) an, bei großer Intensität fällt er zwar noch ab, aber erheblich langsamer als bei tiefer Temperatur in Fig. 2.

Im Augenblick der Verdunklung sinkt der Strom abermals sprunghaft, aber diesmal bleibt bei beiden Lichtintensitäten (Fig. 3 und 4) ein merklicher Bruchteil des letztgenannten Stromes erhalten. Während der Dunkelpause nimmt er allmählich ab. Die nachfolgende Wirkung des Ultrarots gleicht der bei tiefer Temperatur, doch ist die Stromzacke zahlenmäßig verkleinert.

[1]) Vgl. dazu § 3, vorletzten Absatz.

Im oberen Temperaturgebiet von 100 bis 130° tritt schon im Dunkeln ein merklicher, durch senkrechte Schraffierung markierter Strom[1]) auf.

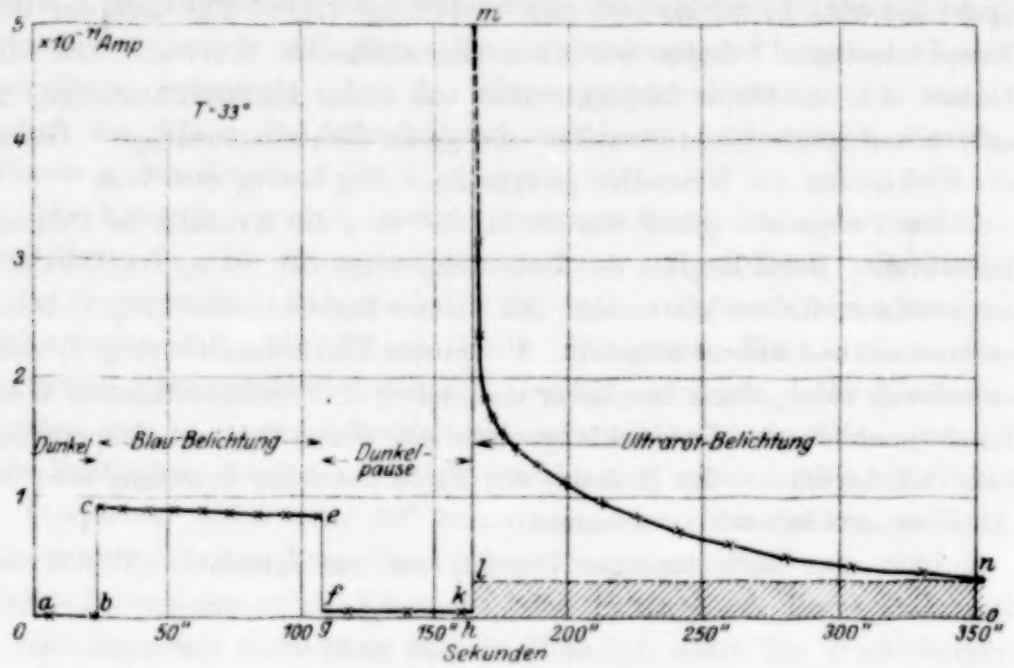


Fig. 1. Kleine Lichtintensität.

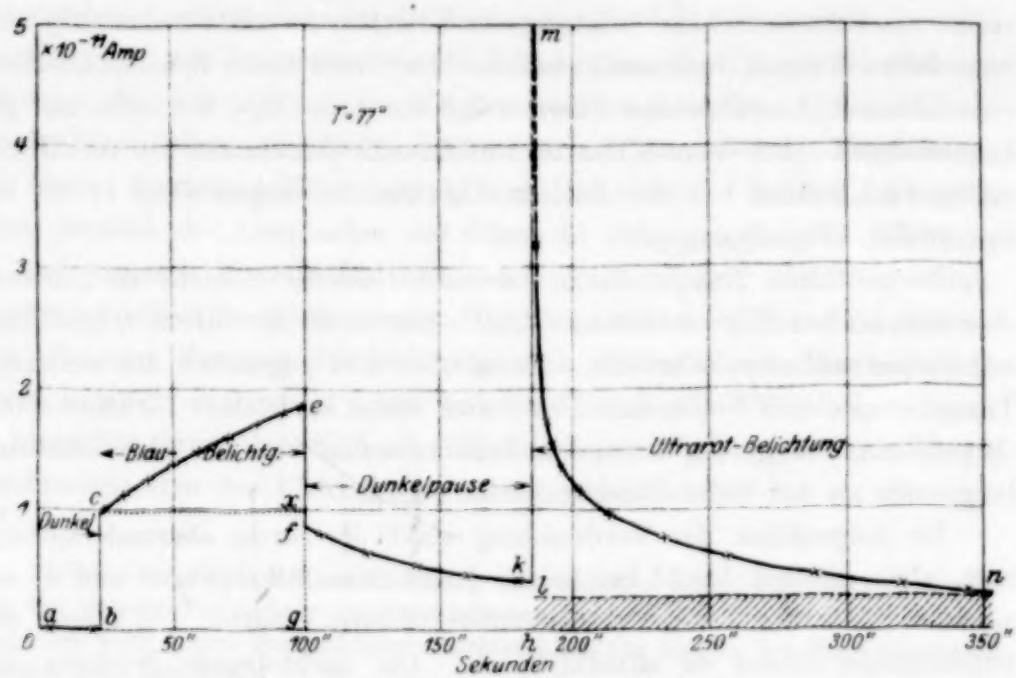


Fig. 3. Kleine Lichtintensität.

Wieder setzt der Strom bei Belichtungsbeginn mit einem trägheitslosen Sprung ein. Seine ungefähre Größe ist in den Fig. 5 und 6 mit bc

[1]) Wir haben ihn über Tage in langsamer abnehmender Intensität verfolgt

markiert. Auf diesen Sprung folgt dann noch ein rascher, sehr erheblicher Anstieg des Stromes. Im weiteren Verlauf sinkt der Strom wenig bei kleiner, wesentlich stärker bei großer Intensität. In beiden Fällen nimmt er einen stationären Wert an. Im Augenblick der Verdunklung

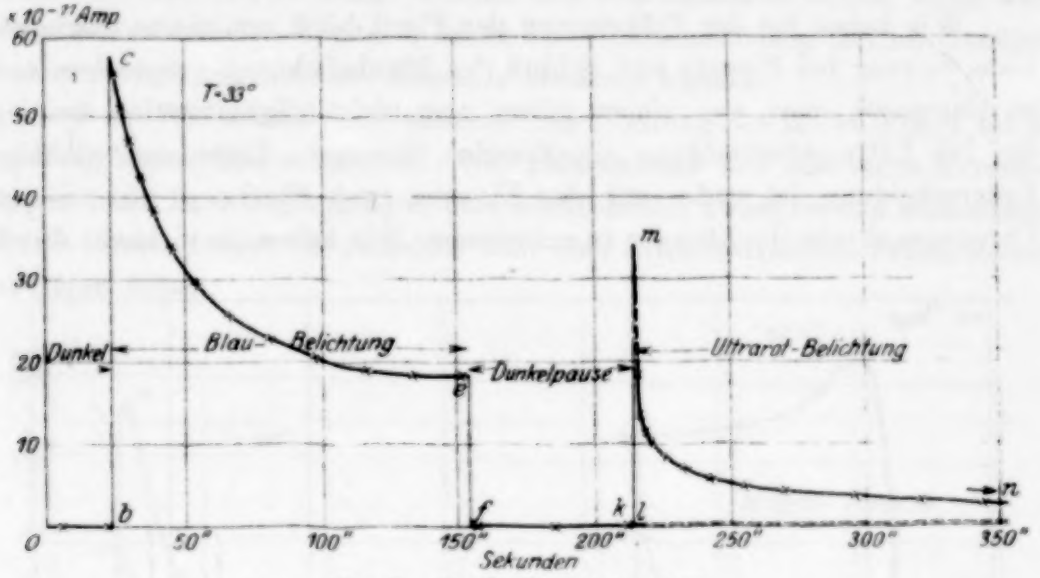


Fig. 2. Große Lichtintensität.

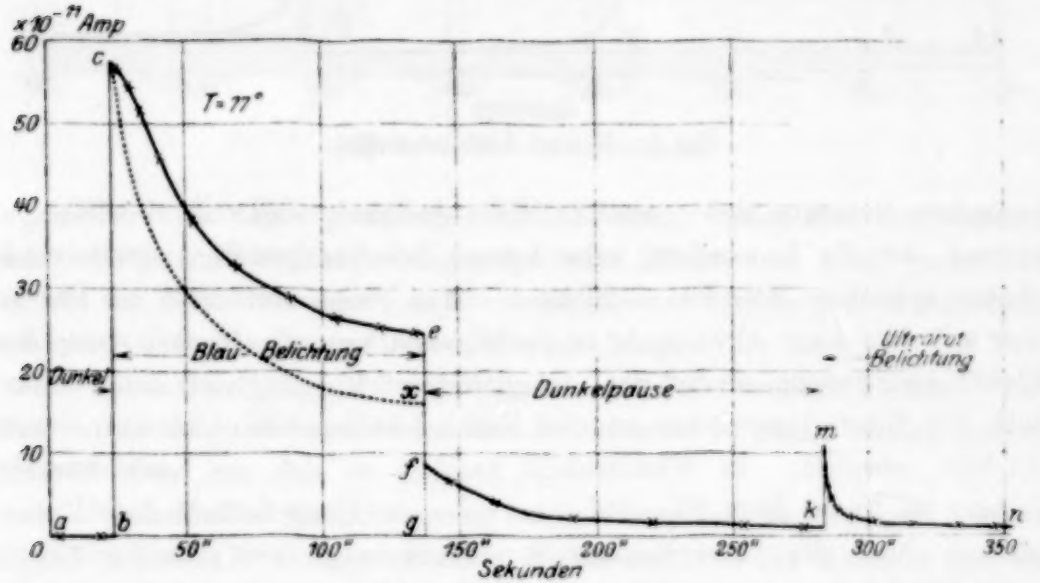


Fig. 4. Große Lichtintensität.

ist auch hier noch eine sprunghafte Abnahme des Stromes sichergestellt, in den Fig. 5 und 6 mit *ef* bezeichnet. Der verbleibende, anfangs noch recht beträchtliche Strom nimmt dann während der Dunkelpause in etwa

$^1/_2$ Minute auf den vor Belichtung vorhandenen Dunkelstrom ab. Die nachfolgende Wirkung des Ultrarots ist qualitativ noch erhalten. Quantitativ ist die Stromzacke so vermindert, daß wir bei der Darstellung in Fig. 6 eine Skizze in 25facher Vergrößerung zugefügt haben, um die Meßpunkte wiedergeben zu können.

Wir haben bei der Erläuterung der Fig. 1 bis 6 von einem trägheitslosen Sprung bei Einsatz und Schluß der Blaubelichtung gesprochen und im Gegensatz dazu von einem jähen, aber nicht trägheitsfreien Anstieg des bei Ultrarotbestrahlung einsetzenden Stromes. Diese uns wichtige Unterscheidung ist weder aus den Figuren noch überhaupt aus unseren Chronographenbeobachtungen zu entnehmen. Wir haben sie vielmehr durch

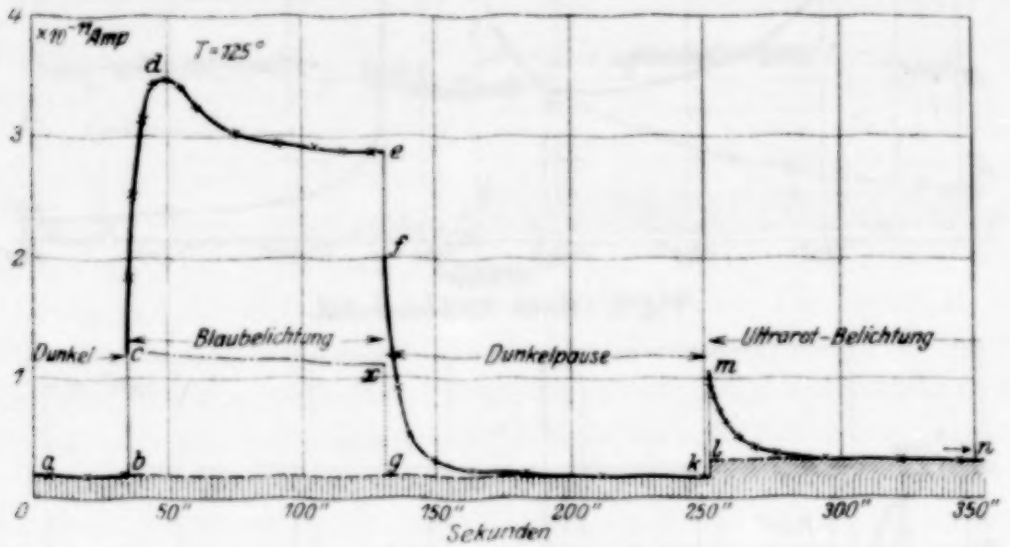


Fig. 5. Kleine Lichtintensität.

besondere Versuche sichergestellt. Sehr geeignet, sogar als Vorlesungsversuch, ist die Anwendung sehr kurzer Belichtungszeiten mittels eines photographischen Momentverschlusses. Man beobachtet dabei im Blauen eine mit dem Auge nicht mehr zu verfolgende, sprunghafte Bewegung des Elektrometerfadens, so daß der „trägheitslose" Vorgang sich sicher innerhalb der Einstellungsdauer unseres Fadenelektrometers, also unter rund 0,1 Sek. abspielt. In Wirklichkeit handelt es sich um weit kürzere Zeiten; so findet Herr Flechsig bei einer in Gang befindlichen Untersuchung über die Beweglichkeit der Elektronen in Kristallen Zeiten unter 10^{-4} Sek.

Die Fig. 1 bis 6 beziehen sich alle auf denselben Kristall. Sie geben nur einige charakteristische Grenzfälle. Wir haben entsprechende Kurven an vielen anderen Kristallen ausgemessen und haben es durch Wahl der

Versuchsbedingungen (Lichtintensität und Temperatur) in der Hand, auch jeden Zwischentyp willkürlich hervorzurufen. Die Temperaturlagen weisen für verschiedene Kristalle kleine Unterschiede auf. Auch ist uns aufgefallen, daß die Wirkungen des Ultrarots von Kristall zu Kristall verschieden sind. Diese Dinge werden sich erst aufklären lassen, wenn wir statt der natürlichen Kristalle, deren Unvollkommenheiten uns zur Genüge bekannt sind, synthetische Kristalle benutzen können.

§ 4. Wir wenden uns nunmehr zur Deutung der in den Fig. 1 bis 6 niedergelegten Beobachtungen. Wir glauben, daß sich alle sechs Kurventypen trotz ihrer augenfälligen Verschiedenheiten zwanglos und einheitlich durch unser früher entwickeltes Bild vom lichtelektrischen Primärstrom erklären lassen.

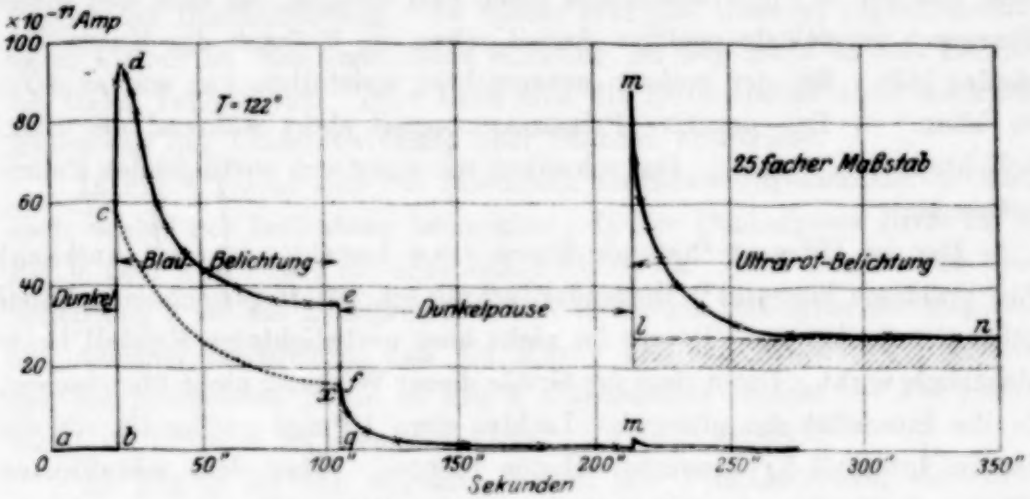


Fig. 6. Große Lichtintensität.

Wie in den Kristallen hoher Lichtbrechung findet eine trägheitslose Abwanderung lichtelektrisch abgespaltener Elektronen statt [negativer Anteil des Primärstromes[1])]. Diese Elektronen bleiben jedoch im Steinsalz nach Durchlaufen endlicher Strecken hängen, die nach anderen Versuchen von der Größenordnung $^1/_{100}$ mm geschätzt werden können. Dadurch entsteht im Kristallinnern eine Polarisation im Sinne lokaler innerer Gegenfelder.

Durch thermische Bewegung und Absorption langwelligen Lichtes tritt ein Ersatz der abgewanderten Elektronen von der Kathode her ein [positiver Primärstromanteil[1])]. Außerdem werden auch Elektronen wieder beweglich gemacht, die zuvor beim Fließen des negativen Primärstrom-

[1]) Vgl. z. B. R. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **21**, 1, 1924, § 2.

anteiles hängengeblieben waren. Beide Vorgänge vergrößern die Gegenfelder der Polarisation [1]). Aber die Polarisation wächst nicht so weit, bis sie das von außen angelegte Feld aufhebt. Es stellt sich bald ein stationärer Stromwert ein, vermutlich weil die wandernden Elektronen von den positiven Ladungen [2]) eingefangen und neutralisiert werden (ähnlich wie bei der sogenannten Wiedervereinigung in der Gasleitung). — Nach diesen Vorbemerkungen besprechen wir die Fig. 1 bis 6 im einzelnen.

In Fig. 1 besteht der im blauen Licht gemessene Strom $bcef$ fast ausschließlich aus negativem Primärstromanteil (Abwanderung von Elektronen). Der in der Dunkelpause fk anschließende sehr kleine Strom zeigt, daß die Wärmebewegung gerade anfängt, Bewegung der Ladung in Richtung der Elektroden zu begünstigen. Doch bemerken wir ausdrücklich, daß wir in Fig. 1 absichtlich einen Fall bringen, bei dem sich dieser thermisch ausgelöste positive Anteil schon im Maßstab der Kurve darstellen läßt. Bei den meisten untersuchten Kristallstücken war er dafür zu klein. — Der negative Primärstromanteil sinkt während der Blaubelichtung von c nach e. Das schreiben wir einer sich ausbildenden Polarisation zu.

Der im Ultrarot fließende Strom jmn besteht aus zwei Anteilen: Ein praktisch konstant [3]) fließender, schräg schraffiert gezeichneter Anteil rührt daher, daß das Ultrarot im nicht blau vorbelichteten Kristall lichtelektrisch wirkt. Dabei darf die Größe dieser Wirkung nicht überraschen, da die Intensität des ultraroten Lichtes etwa 10^4 mal größer ist, als die des im Intervall bf benutzten blauen Lichtes. Über dem schraffierten Stück erhebt sich eine Stromzacke lmn. Diese rührt vom positiven Primärstromanteil her, verstärkt um einen Betrag wieder beweglich gemachter, zuvor hängengebliebener Elektronen.

Von Fig. 2 gilt das von Fig. 1 gesagte. Nur tritt der Abfall cde, den wir der Polarisation zuschreiben, entsprechend der 10 mal größeren Elektrizitätsmenge in ganz anderem Umfange in Erscheinung. Jedoch ist schon nach etwa 2 Minuten der stationäre Wert erreicht.

[1]) Wir vermeiden es durchaus, den Mechanismus dieser schon von Röntgen aufgefundenen Polarisation näher deuten zu wollen. Dazu ist ein natürlicher NaCl-Kristall mit seinem durch zahllose Spalte zerklüfteten Gitter ein zu unübersichtliches Material.

[2]) Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß hier nicht die normalen Na^+-Ionen des Steinsalzgitters gemeint sind, sondern solche Stellen, die vorher bei der Lichtabsorption ein Elektron verloren haben.

[3]) Eine hier zulässige Näherung. In Wirklichkeit liegt ein langsamer Abfall vor.

In Fig. 3 mißt die sprunghafte Änderung des Stromes bei Einsatz (bc) und bei Schluß (ef) der Blaubelichtung den negativen Primärstromanteil. Der Anstieg cde beruht auf der Wärmebewegung. Es fließt positiver Primärstromanteil und daneben bewegen sich vorher hängengebliebene Elektronen weiter[1]). Man erkennt deutlich die große „Trägheit" dieses thermisch bedingten Stromanteiles. Der in der Dunkelpause anschließende Strom fk ist die unmittelbare Fortsetzung dieses trägen, thermisch bedingten Stromes. Es würde bei dieser Temperatur viele Minuten dauern, bis die Bewegung der vom Licht getrennten Ladungen zum Abschluß gekommen ist. Bevor jedoch diese Bewegung ihr Ende gefunden hat, setzt in Fig. 3 das ultrarote Licht ein und beschleunigt diesen Vorgang, wie die Stromzacke kmn zeigt. Nach Abschaltung des roten Lichtes bei n zeigt der Kristall wieder seine ursprüngliche Isolation wie vor Beginn der Blaubelichtung. Je später man das Ultrarot einwirken läßt, desto kleiner ist seine zusätzliche Wirkung, im Gegensatz zu dem Befunde bei tiefer Temperatur. Dort kann sich die Dunkelpause ohne merkliche Minderung der Ultrarotwirkung über Stunden erstrecken.

In Fig. 4 macht sich der thermisch ausgelöste Stromanteil vor allem nach Schluß der Belichtung bemerkbar: In der Dunkelpause fließt in der Fig. 4 über 2 Minuten ein erheblicher Strom fk. Beim Einsatz der Blaubelichtung b ist das Hinzukommen des thermisch bedingten Stromanteiles nur dadurch angedeutet, daß die Kurve auf der Strecke cd gegenüber der entsprechenden Stelle in Fig. 2 allmählicher absinkt. — Die Stromzacke im Ultrarot ist zwar nur klein, aber doch deutlich.

In Fig. 5 ist der negative Anteil des Primärstromes, die beiden Sprünge bc und ef, von gleicher Größe wie in den Fig. 1 und 3, die etwa bei gleicher Lichtintensität aufgenommen sind. Die weiter gesteigerte Wärmebewegung läßt den Strom nicht mehr wie in Fig. 3 langsam auf rund das Doppelte, sondern in $^1/_2$ Minute auf rund den dreifachen Wert ansteigen. Diese starke Überschreitung des Faktors 2 scheint uns zwingend zu beweisen, daß die Wärmebewegung außer dem positiven Primärstromanteil auch zuvor hängengebliebene Elektronen wieder beweglich macht. In der Dunkelpause verschwindet der thermisch bedingte Stromanteil entsprechend dem raschen Anstieg von c nach d

[1]) Die Übereinstimmung dieser Kurven mit entsprechenden der Selenliteratur oder früher von uns für Sulfide gegebenen Messungen an Sekundärstrom ist außerordentlich; trotzdem handelt es sich um verschiedene Vorgänge; im vorliegenden Fall beweist die Spannungs- und Intensitätsabhängigkeit des trägen Stromanteiles, daß keine Änderung der spezifischen Leitfähigkeit, sondern ausschließlich Bewegung unmittelbar vom Licht getrennter Ladungen vorliegt.

auch schon innerhalb einer halben Minute nahezu ganz. Die nachträglich im Ultrarot auftretende Stromzacke ist, gleichfalls in Übereinstimmung damit, nur noch unerheblich.

Der über 100° auftretende, senkrecht schraffierte Dunkelstrom beruht vermutlich auf Ionenleitung des NaCl-Gitters, dessen Leitfähigkeit bei dieser Temperatur rd. $10^{-14}\,\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist [1]).

Für Fig. 6 gilt entsprechendes. Nur gestattet hier die Lage der Beobachtungspunkte nicht mehr, den anfänglichen Stromzuwachs sicher zu erkennen. Wir haben ihn jedoch in einer Reihe weiterer Messungen sichergestellt. Die Erreichung des Maximums in kürzerer Zeit als bei der kleineren Lichtintensität der Fig. 5 wird auf rascherer Ausbildung der Polarisation beruhen. — Die im Ultrarot auftretende Stromzacke ist ganz geringfügig.

§ 5. Bei etlichen der sechs Figuren wird auffallen, daß die nachträglich im Ultrarot fließende Elektrizitätsmenge erheblich kleiner ist, als die zuvor im kurzwelligen Lichte geflossene. Man wird sich erinnern, daß wir bei Diamanten im Ultrarot die gleiche Elektrizitätsmenge beobachtet haben, wie zuvor im Blauen, daß also nachträgliches Ultrarot die dem Elektrometer zufließende Elektrizitätsmenge verdoppelte [2]). Doch bedenke man, daß diese Verdopplung in einem lichtelektrisch leitenden Kristall an drei einleuchtende Bedingungen geknüpft ist:

1. Die vom Licht getrennten Elementarladungen müssen die Elektroden erreichen können, ohne hängenzubleiben. — Andernfalls kann man an Stelle der Verdopplung einen beliebigen Faktor $\gtrless 2$ bekommen: Erstens können die mittleren Verschiebungswege im negativen und positiven Primärstromanteil verschieden groß ausfallen. Zweitens können im Ultrarot auch vorher hängengebliebene Elektronen wieder beweglich werden und ihrerseits einen neuen Beitrag zu der im Ultrarot fließenden Elektrizitätsmenge geben.

2. Der positive Primärstrom darf nur durch Ultrarot und noch nicht merklich durch thermische Bewegung verursacht werden. — Andernfalls fehlt (wie z. B. im HgS oder Se) die zeitliche Trennung von negativem und positivem Primärstromanteil. Man erhält im Ultrarot nur denjenigen Bruchteil des positiven Primärstromanteiles, der nicht schon vorher während der Belichtung oder der ihr folgenden Dunkelpause geflossen ist. Kann man den thermischen Anteil nicht, z. B.

[1]) D. v. Seelen, ZS. f. Phys. **29**, 125, 1924.
[2]) ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924, Tabelle 1.

graphisch, abschätzen, so bekommt man beliebige Unterschreitungen des Faktors 2.

3. Die Anzahl der positiven Restladungen darf nicht so groß werden, daß die wandernden Elektronen einen merklichen Bruchteil dieser Restladungen neutralisieren können (also keine Wiedervereinigungsverluste!). — Andernfalls gelangt man auch hier zu einer beliebigen Unterschreitung des Faktors 2. Sobald der Strom stationär geworden ist, haben die gespeicherten Ladungen, auf die hinterher das Ultrarot einwirkt, ihren Grenzwert erreicht. Es kann dann im Blauen der stationäre Strom beliebige Elektrizitätsmengen fließen lassen, ohne daß die durch Ultrarot nachträglich geförderte Elektrizitätsmenge weiter zunimmt.

Betrachten wir unter den drei genannten Gesichtspunkten die Fig. 1 bis 6, so scheiden die Fig. 2, 4 und 6 sogleich wegen Nichterfüllung der dritten Bedingung aus. Wir haben in ihnen den im blauen Licht fließenden Strom bis zum stationären Werte verfolgt, der nicht ohne „Wiedervereinigungsverluste“ möglich ist.

In Fig. 3 und 5 verstoßen wir gegen die zweite Bedingung: Offensichtlich fließt schon während der Blaubelichtung und in der anschließenden Dunkelpause ein großer thermisch ausgelöster Stromanteil. Man kann versuchen, ihn graphisch abzuschätzen, indem man nur die Elektrizitätsmenge $bcxg$ in beiden Figuren dem negativen Primärstromanteil zuschreibt. Sie stellt in Fig. 3 $^1/_3$, in Fig. 5 $^3/_{10}$ der gesamten Stromzeitfläche dar, der Faktor beträgt also statt 2 etwa 3 bzw. 3,3. Das beweist wiederum die Nichterfüllung der ersten Bedingung: Sicher bleibt ein Teil der lichtelektrisch abgespaltenen Elektronen hängen, um erst hinterher thermisch oder durch Ultrarot wieder für ein weiteres Stück beweglich zu werden.

Zum gleichen Ergebnis führt uns auch der in Fig. 1 behandelte Fall: Zwar sind bei ihm die zweite und dritte Bedingung erfüllt und die Fig. 1 gibt das Verhältnis der im Ultrarot und im Blauen beobachteten Stromzeitfläche zu 1 : 1,1, den gesuchten Faktor also zu 2,1. Aber diese Annäherung an den Faktor 2 ist ein Zufall. Wir geben in der Tabelle 1 etliche unter analogen Bedingungen an anderen NaCl-Kristallen ausgeführte Messungen, geordnet nach dem Betrag der im Blau hindurchgeflossenen Elektrizitätsmenge. Wir sehen, daß der Faktor sich zwar nach oben und unten nicht weit von 2 entfernt, daß der Wert 2 selbst aber nur bei einer bestimmten Elektrizitätsmenge beobachtet wird.

§ 6. Wir haben mehrfach davon Gebrauch gemacht, daß die lichtelektrisch abgespaltenen Elektronen im Steinsalz nach gewissen Lauf-

Tabelle 1.

Nr.	Q_b = während der Belichtung mit Blau geflossene Elektrizitätsmenge	Q_r = während der nachträglichen Belichtung mit Ultrarot geflossene Elektrizitätsmenge	$\frac{Q_b + Q_r}{Q_r}$
71	$1{,}68 \cdot 10^{-9}$ Coulomb	$2{,}7 \cdot 10^{-9}$ Coulomb	2,6
70	3,46	3,5	2,0
7	6,0	4,7	1,78
74	7,8	6,4	1,82
2	11,0	8,3	1,75
6	12,3	9,3	1,75
51	12,3	8,2	1,66
50	12,3	8,5	1,66

strecken hängenbleiben. Dieses Hängenbleiben wird besonders schlagend dadurch bewiesen, daß eine Elektrizitätsbewegung im elektrischen Feld durch gesteigerte Wärmebewegung oder Ultrarot selbst dann ausgelöst wird, wenn vorher (bei tiefer Temperatur!) ohne jedes elektrische Feld mit Blau vorbelichtet worden ist. D. h. die geringe Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen, die sie aus dem $h\nu$ des Lichtes gewinnen, genügt bereits, um sie aus ihrer Ursprungslage in ein anderes Anziehungsfeld gelangen zu lassen.

Sind die lichtelektrisch abgespaltenen Elektronen hängengeblieben, so haften sie in ihrer neuen Lage verhältnismäßig fest. Jedenfalls werden sie noch nicht beim Anlegen eines Feldes bis zu 2000 Volt/cm losgerissen. Das beweist folgender Versuch: Die Influenzausschläge des Elektrometers beim Anlegen der Spannung an den Kristall sind die gleichen, ob der Kristall zuvor mit Blau vorbelichtet war oder nicht. Dabei hätte die Empfindlichkeit der Anordnung gereicht, um das Losreißen von nur 5 Proz. der haftenden Elektronen erkennbar zu machen.

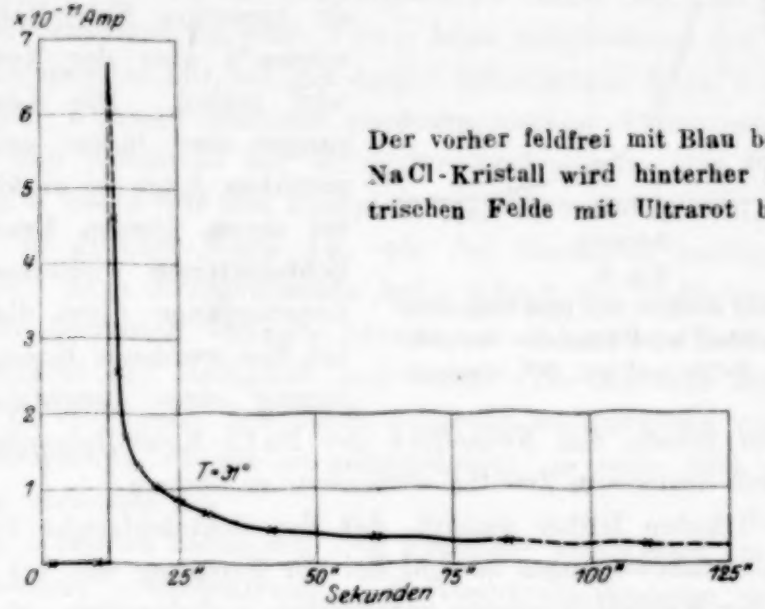
Es ist keineswegs nur ein kleiner Bruchteil der feldfrei lichtelektrisch abgespaltenen Elektronen, der in der Umgebung hängenbleibt. Das zeigt man folgendermaßen:

Ein Kristall wird erst im elektrischen Felde eine bestimmte Zeit blau belichtet und dann mit Ultrarot bestrahlt. Die gesamte so erhaltene Elektrizitätsmenge wird gemessen. Sodann wird derselbe Kristall in gleicher Weise feldfrei blau belichtet und dann im Felde rasch auf hohe Temperatur gebracht oder ultrarot belichtet. Dann findet man innerhalb der Versuchsfehler die gleiche Elektrizitätsmenge wie zuvor[1]).

[1]) Auch beim Diamanten und beim ZnS beobachtet man übrigens geringfügige Aufspeicherung von Ladungen bei feldfreier Belichtung. In reinen Stücken bleibt diese Menge jedoch weit hinter der im Felde aufspeicherbaren zurück.

Eine Einzelmessung aus derartigen Beobachtungen ist in Fig. 7 wiedergegeben. Sie zeigt die Stromzacke, die Ultrarot in einem zuvor feldfrei blau belichteten Kristall auslöst. Analog zeigt Fig. 8 die Stromzacke, die eine Erwärmung des zuvor feldfrei blau belichteten Kristalles auf etwa 90° hervorruft [1]).

Die nach feldfreier Blaubelichtung thermisch oder mit Ultrarot nachträglich im Feld zu gewinnende Elektrizitätsmenge wächst anfangs der aufgefallenen Menge des blauen Lichtes proportional, später aber



Der vorher feldfrei mit Blau belichtete NaCl-Kristall wird hinterher im elektrischen Felde mit Ultrarot belichtet.

Fig. 7.

langsamer. Dies Zurückbleiben kann zwei Ursachen haben: Erstens werden bei der nachträglichen Ladungsbewegung im elektrischen Felde die Wiedervereinigungsverluste mit steigender Packungsdichte wachsen, zweitens kann vermutlich nur eine begrenzte Zahl abgespaltener Elektronen in der Umgebung aufgespeichert werden.

§ 7. Daß lichtelektrisch abgespaltene Elektronen in der Umgebung hängenbleiben und erst durch gesteigerte Wärmebewegung oder Ultrarotbestrahlung wieder losgeschüttelt werden, ist eine der beiden Vorbedingungen für Kristallphosphoreszenz. Im idealen Gitter kehren die Elektronen sofort wieder an ihren Ursprungsort zurück. — Die andere Vorbedingung ist die, daß die beim Ersatz abgespaltener Elektronen wieder frei werdende Energie quantenhaft als Licht verausgabt wird, statt in Wärme, chemische Energie oder dergleichen überzugehen. Je nach der

[1]) Der bei dieser Temperatur gerade merklich werdende Dunkelstrom ist in Abzug gebracht.

Häufigkeit eines solchen Strahlungsmechanismus beobachtet man einen Nutzeffekt der Phosphoreszenz zwischen Eins und Null. Im Grenzfall 1 wird für jedes absorbierte Lichtquant auch ein Lichtquant wieder in Phosphoreszenz emittiert. Lenard[1]) hat diesen Fall an einem Erdalkaliphosphor verwirklichen können. Im allgemeinen hat man jedoch nur kleine Nutzeffekte. So hat sich mit Röntgenlicht verfärbtes NaCl als typischer Kristallphosphor erwiesen[2]), aber der Nutzeffekt ist sehr gering. Die Leuchterscheinungen sind bisher nur mit ausgeruhtem Auge zu verfolgen. Nur bei einem kleinen Bruchteil aller lichtelektrisch wirksamen Absorptionsvorgänge dient die nachträglich frei werdende Energie zur Anregung eines Leuchtmechanismus. Wir hoffen jedoch, den Nutzeffekt des NaCl-Kristallphosphors in Zukunft durch bestimmte Zusätze verbessern zu können.

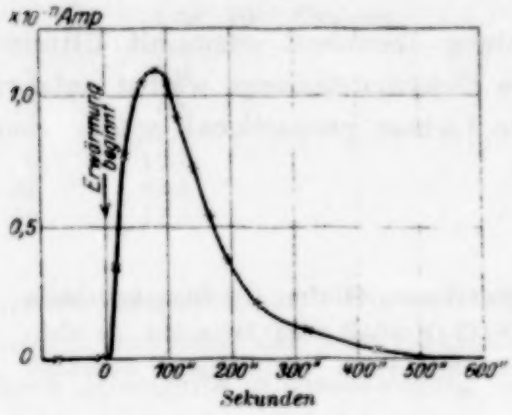


Fig. 8.

Der vorher feldfrei mit Blau belichtete NaCl-Kristall wird hinterher im elektrischen Felde auf rd. 90° erwärmt.

Wir[3]) haben früher gezeigt, daß der lichtelektrische Primärstrom die Elektronenbewegungen sowohl bei der Erregung wie bei der Lichtemission der Kristallphosphore unmittelbar nachzuweisen erlaubt. Insbesondere legen wir Wert darauf, zum ersten Male experimentell bewiesen zu haben, daß die Lichtemission beim Einrücken eines, und zwar beliebigen Elektrons erfolgt: das Elektron braucht keineswegs mit dem identisch zu sein, das vorher bei der Erregung des Phosphors abgespalten wurde und unter Umständen in einem elektrischen Felde völlig aus dem Kristall herausgeholt sein kann. Man weiß, von welcher Fruchtbarkeit sich Lenards[4]) Vorstellung erwiesen hat, daß jede Lichtemission bei der Rückkehr des Elektrons eintritt. Auch weiß man, daß Lenard seine Vorstellung zuerst aus Phosphoreszenzbeobachtungen abgeleitet hat[4]). Um so erfreulicher scheint es uns, daß wir gerade bei der Phosphoreszenz die Bewegung der zur Lichtemission führenden Elektronen auf unmittelbarem elektrischen Wege nachweisen konnten.

[1]) Heidelberger Akademieberichte 1914, Nr. 13, S. 68.
[2]) Vgl. A. Frum, ZS. f. Phys., erscheint demnächst.
[3]) R. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 98, 1920. § 4; **4**, 206, 1921, § 5; **21**, 1, 1924.
[4]) P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **31**, 641, 1910, § 63.

Das röntgenbelichtete NaCl liefert nun eine einfache weitere Bestätigung unserer angeführten früheren Versuche. Auch beim NaCl-Phosphor besteht ein Parallelismus zwischen Phosphoreszenzhelligkeit und thermisch oder Ultrarot bedingter Stromstärke. Unsere Fig. 1, 3 und 5 lassen sich geradezu als Helligkeitsdiagramme des NaCl-Phosphors lesen. In Fig. 1 entspricht das Stück *bcef* der „Erregung" des Phosphors im „unteren Momentanzustand" (Aufspeicherung von Lichtsumme ohne Verausgabung). In der Dunkelpause *fk* findet nur eine ganz verschwindende Verausgabung statt. Frum kann entsprechend das Leuchten bei dieser Temperatur nur mit gut dunkel adaptiertem Auge durch einen mehrstündigen Kontakt mit der photographischen Platte nachweisen. Das Stück *lmn* entspricht der ultraroten Ausleuchtung des Phosphors.

In Fig. 3 haben wir den Phosphor im „Dauerzustand". Die Helligkeit klingt in gleicher Weise an, wie der thermisch bedingte Strom von *c* bis *e*. Nach Erregungsende bei *e* klingt die Helligkeit ebenso ab, wie der thermisch bedingte Strom von *f* bis *k*. Ohne das einsetzende Ultrarot sind Helligkeit und Strom viele Minuten lang weiter abnehmend zu verfolgen. Die durch ultrarote Ausleuchtung verursachte Helligkeitssteigerung ist um so geringfügiger, je mehr Zeit nach Erregungsende verflossen ist.

In Fig. 5 endlich haben wir den Phosphor angenähert im „oberen Momentanzustand": Speicherung und Wiederverausgabung der Lichtenergie erfolgt nahezu gleichzeitig. Nach Erregungsschluß wird der Phosphor innerhalb weniger Sekunden dunkel, entsprechend dem raschen Absinken des Stromes von *f* aus. Das Ultrarot findet kaum noch aufgespeicherte Lichtsumme vor.

Auch die Lichtsummen selbst sind offenbar den Elektrizitätsmengen proportional, solange sich keine Polarisation bemerkbar macht. In letzterem Falle verschwindet natürlich der einfache Zusammenhang zwischen optischen und elektrischen Vorgängen. Daher haben wir die Fig. 2, 4 und 6 in diesem Paragraphen nicht herangezogen.

Fig. 8 endlich läßt sich ebenfalls als Helligkeitsdiagramm des NaCl-Phosphors lesen. Wir haben hier einen Fall von „Hitzeaustreibung der Lichtsumme" oder von „Thermolumineszenz" [1]).

Die Zusammenfassung findet sich unter dem Titel.

Göttingen, I. Physikal. Inst. d. Universität, Dezember 1924.

[1]) C. A. Mackay, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada (3) **15**, Sect. III, 95, 1921. E. Rupp, Ann. d. Phys. (4) **70**, 391, 1923.

Einfluß des Einfallens fremder Kathodenstrahlen auf den Kathodenfall einer Glimmentladung.

Von **A. Wehnelt** und **A. Jachan** in Berlin.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1925.)

Fallen in einem Seitenrohr erzeugte Kathodenstrahlen schräg oder senkrecht auf die Kathode einer Hauptentladung, so wird ihr Kathodenfall bis auf Null herabgesetzt, sobald die Stromstärke der einfallenden Kathodenstrahlen gleich der in der Hauptentladung ist. Eine Erniedrigung des Kathodenfalles findet gleichfalls statt, wenn man von hinten durch die Kathode Lenardstrahlen sendet. Die Messung der Potentialverteilung im Kathodendunkelraum durch die Ablenkung eines feinen Kathodenstrahles erregt nach den Ergebnissen dieser Arbeit gewisse Bedenken.

Die Thomsonsche[1]) Theorie des dunklen Kathodenraumes führt das Feld an der Kathode auf die ungleiche Geschwindigkeit der Elektronen und positiven Ionen zurück. Eine ihrer Bestätigungen findet diese Theorie in den Versuchen von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[2]) und später von G. C. Schmidt[3]), die Kathoden- und Kanalstrahlen, welche in einer von der Hauptentladung getrennten besonderen Glimmentladung erzeugt sind, auf die Kathode der Hauptentladung fallen lassen. Sie stellen hierbei fest, daß die Verarmung an negativer Elektrizität (Elektronen) dadurch herabgesetzt wird, d. h. also der Kathodenfall der Hauptentladung kleiner wird, und seine Dimensionen sich verringern. Diese Herabsetzung des Kathodenfalles tritt stärker auf, wenn Kathodenstrahlen in den dunklen Kathodenraum fallen, als wenn Kanalstrahlen einfallen.

Genau dasselbe Ergebnis erhält man, wenn man nach Dember und Gehlhoff[4]) ultraviolettes Licht auf die Kathode fallen läßt (durch den Austritt von Elektronen aus ihr).

Eine weitere Stütze der Thomsonschen Theorie liefern die Arbeiten von A. Wehnelt[5]), W. Westphal[6]) und K. Eisenmann[7]). Aus ihnen folgt, daß bei Benutzung glühender Oxydkathoden, die zahl-

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **44**, 293—316, 1897.
[2]) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **62**, 468—473, 1897.
[3]) G. C. Schmidt, ebenda **12**, 622—652, 1903.
[4]) H. Dember und G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 264—267, 1906.
[5]) A. Wehnelt, Erlanger Ber. **35**, 115—123, 1903, und Ann. d. Phys. **14**, 425—468, 1904.
[6]) W. Westphal, Ann. d. Phys. **27**, 571—589, 1908.
[7]) K. Eisenmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 725—730, 1910.

reiche Elektronen aussenden, der Kathodenfall und der dunkle Raum an der Kathode völlig zum Verschwinden gebracht werden kann.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit[1]) ist, zu untersuchen, ob an kalten Kathoden durch Einfallenlassen fremder Kathodenstrahlen der Kathodenfall ebenso vollständig zum Verschwinden gebracht werden kann wie an glühenden Oxydkathoden, und welcher Anteil des von den einfallenden Kathodenstrahlen getragenen Stromes notwendig ist, dies zu erreichen.

I. Schräger Einfall der Kathodenstrahlen. Die hierzu benutzte Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Die Hauptentladung erfolgt in einem zylindrischen Entladungsrohr R von ungefähr 40 cm

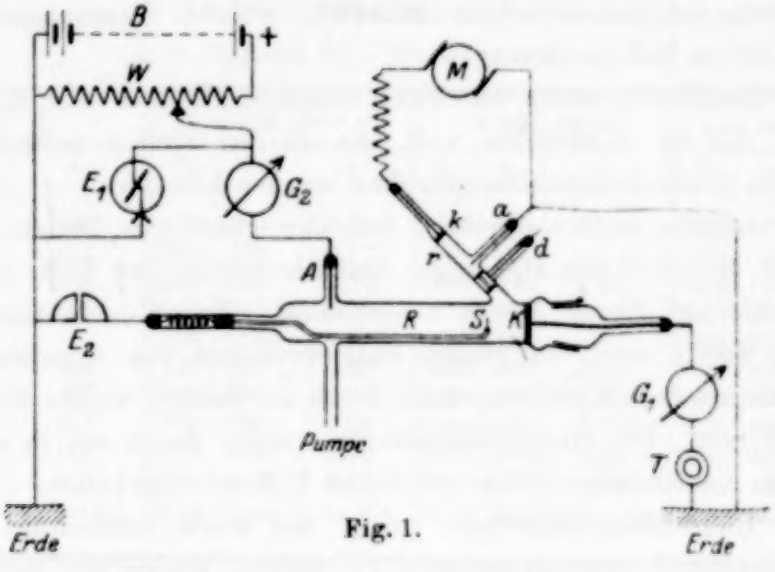


Fig. 1.

Länge und 4 cm innerem Durchmesser durch eine Hochspannungsbatterie B. A und K bedeuten die Anode bzw. Kathode. S ist eine magnetisch verschiebbare Sonde, um die Größe des Kathodenfalles zu bestimmen. Die Kathode K ist durch ein Galvanometer G_1 und ein Telephon T geerdet. Ein zweites Galvanometer G_2 liegt in der Hochspannungsleitung zur Anode. Die Potentialdifferenz zwischen Anode A und Kathode K wird durch ein Braunsches Elektrometer E_1 gemessen, die zwischen der Sonde S und der Kathode K durch ein idiostatisch geschaltetes Warburgsches Quadrantenelektrometer E_2.

In einem seitlichen Ansatzrohr r werden die Kathodenstrahlen erzeugt, die in den dunklen Kathodenraum der Hauptentladung fallen. Das Ansatzrohr ist unter einem Winkel von angenähert 45° gegen die Achse

[1]) Vgl. die Dissertation von A. Jachan, Berlin 1916.

des Hauptrohres geneigt, so daß seine Achse gerade die Mitte der Hauptkathode K trifft. Der Durchmesser des Ansatzrohres beträgt 8 mm; es enthält eine Kathode k, eine Anode a und ein isoliertes Diaphragma d, das den Querschnitt des Rohres r vollkommen ausfüllt und mit fünf parallelen Längsbohrungen von 1 mm Durchmesser versehen ist, um die Kathodenstrahlen austreten zu lassen.

Das Diaphragma d diente erstens dazu, genau dimensionierte Kathodenstrahlen parallel zueinander in den dunklen Kathodenraum der Hauptentladung gelangen zu lassen, zweitens verhindert es, daß zwischen den Kathoden k und K eine direkte Entladung stattfindet. Durch eine große Zahl von Vorversuchen wurde diese Wahl des Diaphragmas als die günstigste getroffen. Der Strom für das Rohr r wird von einer Hochspannungsdynamomaschine geliefert, welche Spannungen bis zu 10000 Volt zu liefern vermag.

Die Metallteile waren durchweg eingesiegelt, doch war dafür Sorge getragen, daß die Kittstellen weit von all den Stellen entfernt waren, wo sie von Kathodenstrahlen getroffen werden könnten.

Vorversuche hatten ergeben, daß der günstigste Druck zu diesen Versuchen bei 0,08 mm Hg liegt, deshalb wurde das Rohr vor jedem Versuch bis auf diesen Druck ausgepumpt. Zur Konstanthaltung des Vakuums diente noch ein großes Ballastvolumen von ungefähr 9 Liter Inhalt, das mit dem Entladungsrohr durch ein kurzes, weites Rohr direkt verbunden war. Die Quecksilberdämpfe wurden durch ein in einem Gemisch von Kohlensäure–Äther gekühltes U-Rohr abgehalten.

Der Hauptentladungsstrom wurde auf einen bestimmten Wert I_1 eingestellt (Fig. 1, Galvanometer G_1). Sodann wurde die dazugehörige Gesamtspannung E_1 am Rohr gemessen (Elektrometer E_1) und der Wert des Stromes I_2 bestimmt, der durch die Kathode K zur Erde fließt (Galvanometer G_2), der, im Falle keine Kathodenstrahlen des Ansatzrohres auf K auffallen, genau gleich dem Strome I_1 ist.

Die Spitze der Sonde S wird dann genau auf die Grenze des dunklen Kathodenraumes der Hauptentladung eingestellt und der Kathodenfall e_1 am Quadrantenelektrometer E_2 abgelesen.

Läßt man durch das Seitenrohr Kathodenstrahlen auf die Kathode der Hauptentladung fallen, so wird hierdurch die Stromstärke im Hauptrohr I_1 größer, da der Kathodenfall auf einen kleineren Wert herabsinkt. I_1 wird deshalb wieder durch Regulierung des Widerstandes W auf den gleichen Wert wie vor dem Einfallen der Kathodenstrahlen gebracht. Dann wird der Kathodenfall e_2 gemessen, der sich als wesentlich kleiner

als e_1 ergibt. Die Dicke des dunklen Kathodenraumes ergibt sich auch kleiner als vorher. Die Gesamtspannung am Hauptrohr fällt von E_1 auf einen geringeren Betrag E_2. Die Stromstärke I_2, die durch die Kathode zur Erde abfließt, ist in diesem Falle nicht mehr gleich I_1, sondern geringer, da ein Teil des Stromes, der von der Anode herkommt, durch die auf die Kathode auftreffenden Kathodenstrahlen bzw. an ihr erzeugten sekundären Elektronen übernommen wird.

Die Stromstärke i, die die Kathodenstrahlen mit sich führen (in der Tabelle 1 als Elektronenstrom bezeichnet), wird bestimmt, indem man den Hauptstrom abschaltet und den durch die Kathode K abfließenden Strom mit dem Galvanometer G_2 mißt.

Tabelle 1.

$p = 0{,}08$ mm Hg. Elektronenstrom i.

$i = 0$			$i = 0{,}02 \cdot 10^{-3}$ A.			$i = 0{,}04 \cdot 10^{-3}$ A.			$i = 0{,}06 \cdot 10^{-3}$ A.		
E_1	e_1	J_1	E_2	e_2	J_2	E_2	e_2	J_2	E_2	e_2	J_2
750	440	0,1	470	60	0,08	373	5	0,065	320	3	0,037
770	525	0,2	560	210	0,17	470	110	0,14	370	50	0,11
800	595	0,3	620	290	0,24	500	200	0,22	440	100	0,18
840	655	0,4	640	360	0,32	570	280	0,29	505	160	0,26
870	706	0,5	700	419	0,4	610	340	0,37	560	210	0,335
900	750	0,6	720	460	0,49	660	400	0,45	600	270	0,41
935	790	0,7	770	505	0,58	700	450	0,53	640	330	0,49
950	825	0,8	790	530	0,64	730	490	0,615	670	380	0,57
970	850	0,9	810	570	0,73	750	530	0,69	700	440	0,64
990	870	1,0	820	600	0,81	788	570	0,78	720	490	0,72
Volt	Volt	$\times 10^{-3}$ A.	Volt	Volt	$\times 10^{-3}$ A.	Volt	Volt	$\times 10^{-3}$ A.	Volt	Volt	$\times 10^{-3}$ A.

$i = 0{,}08 \cdot 10^{-3}$ A.			$i = 0{,}1 \cdot 10^{-3}$ A.			$i = 0{,}12 \cdot 10^{-3}$ A.			$i = 0{,}15 \cdot 10^{-3}$ A.		
E_2	e_2	J_2	E_2	e_2	J_2	E_2	e_2	J_2	E_2	e_2	J_2
305	1	0,005	270	0	0,00	220	0	— 0,005	210	0	— 0,04
350	30	0,08	320	10	0,06	280	5	0,045	260	1	0,02
400	60	0,16	370	40	0,135	330	20	0,12	320	10	0,1
460	105	0,23	423	70	0,21	390	50	0,195	380	30	0,17
520	160	0,31	470	120	0,28	440	90	0,26	430	60	0,25
560	230	0,39	520	190	0,37	490	160	0,35	480	120	0,32
605	300	0,46	570	260	0,44	540	230	0,42	520	190	0,39
635	350	0,54	600	320	0,51	570	290	0,49	560	260	0,46
660	410	0,61	630	380	0,59	605	350	0,565	590	320	0,54
685	465	0,69	650	440	0,67	637	420	0,64	620	390	0,62
Volt	Volt	$\times 10^{-3}$ A.	Volt	Volt	$\times 10^{-3}$ A.	Volt	Volt	$\times 10^{-3}$ A.	Volt	Volt	$\times 10^{-3}$ A.

Fig. 2 zeigt die nach Tabelle 1 gezeichneten Kurven, die die Abhängigkeit des Kathodenfalles e_2 vom Strome I_1 im Hauptrohr zeigen, während die Kathode K von verschieden starken Kathodenstrahlen ge-

troffen wird. Man sieht aus der Tabelle 1 und aus den Kurven der Fig. 2, daß der Kathodenfall bereits bedeutend herabgesetzt wird, wenn nur ein sehr schwacher Elektronenstrom ($i = 0{,}02 \cdot 10^{-3}$ Amp.) auf die Kathode trifft. Wird der Elektronenstrom verstärkt, so sinkt der Kathodenfall weiter herab.

Erreicht die durch die Kathodenstrahlen in den dunklen Kathodenraum der Hauptentladung hineingeschickte Stromstärke den gleichen Wert wie die Stromstärke der Hauptentladung, so sinkt der Kathodenfall auf den Wert Null. Gleichzeitig sinkt der durch die Kathode abfließende Strom I_2 auch auf den Wert Null, was anzeigt, daß der gesamte durch

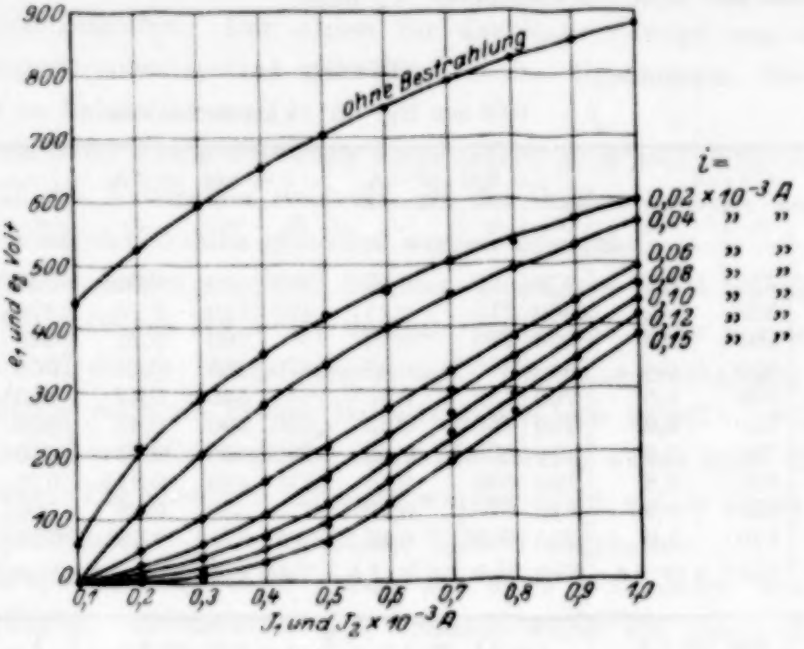


Fig. 2.

die Anode A zufließende Strom I_1 durch die im Ansatzrohr erzeugten Kathodenstrahlen abfließt. Dies steht im Einklang mit Versuchen von E. Wiedemann[1]), welcher feststellte, daß die Bahn der Kathodenstrahlen als Bahn des Stromes aufgefaßt werden muß.

Bei der Zuführung fremder Kathodenstrahlen verringert sich auch die Dicke des dunklen Kathodenraumes, bis sie im Falle $i = I_1$ auch gleich Null wird. Entsprechend der jeweiligen Dicke des dunklen Kathodenraumes wird die verschiebbare Sonde S nachgestellt.

Der durch die Kathode abfließende Strom I_2 wird durch die auf die Kathode aufprallenden Elektronen in der Weise verändert, daß die

[1]) E. Wiedemann, Wied. Ann. **20**, 780, 1883.

Werte von I_2 bei der Bestrahlung kleiner werden als vorher, jedoch ist I_2 doch meist etwas kleiner als die Differenz $I_2 - i$, was doch eigentlich der Fall sein sollte. Nur im Falle, daß $i = I_1$ ist, ist die Differenz $I_1 - i = 0 = I_2$. Eine Erklärung dieser Tatsache folgt weiter unten.

Ist der Elektronenstrom i größer als der Strom I_1 im Hauptrohr, so wird der durch die Kathode K abfließende Hauptstrom I_2 kleiner als Null, d. h. er nimmt die umgekehrte Richtung an.

II. Senkrechter Einfall der Kathodenstrahlen. Zu den obigen Messungen benutzten wir ein Rohr, in welches die in einem unter 45° angesetzten Ansatzrohr erzeugten Kathodenstrahlen fallen. Es entsteht daher die Frage, wie der Kathodenfall beeinflußt wird, wenn die in dem Ansatzrohr erzeugten Kathodenstrahlen die Hauptkathode senkrecht treffen. Zur Beantwortung dieser Frage wurden Versuche angestellt mit einem Entladungsrohr, wie es in Fig. 3 dargestellt ist. Dieses unterscheidet sich von dem in Fig. 1 benutzten nur dadurch, daß es rechtwinklig gebogen ist. Die Kathode ist nicht fest eingekittet, sondern kann elektromagnetisch in Richtung der Achse verschoben werden. Das Seitenrohr r ist in ein kleines Ansatzrohr eingesiegelt, das an das Rohr R gegenüber der Kathode K angeblasen ist, so daß die von der Kathode k ausgehenden Kathodenstrahlen genau senkrecht auf den Mittelpunkt von K auftreffen. Als Anode a des Ansatzrohres wird ein Messingzylinder d benutzt, der in der Richtung der Achse des Rohres r eine Durchbohrung von 3 mm Durchmesser besitzt.

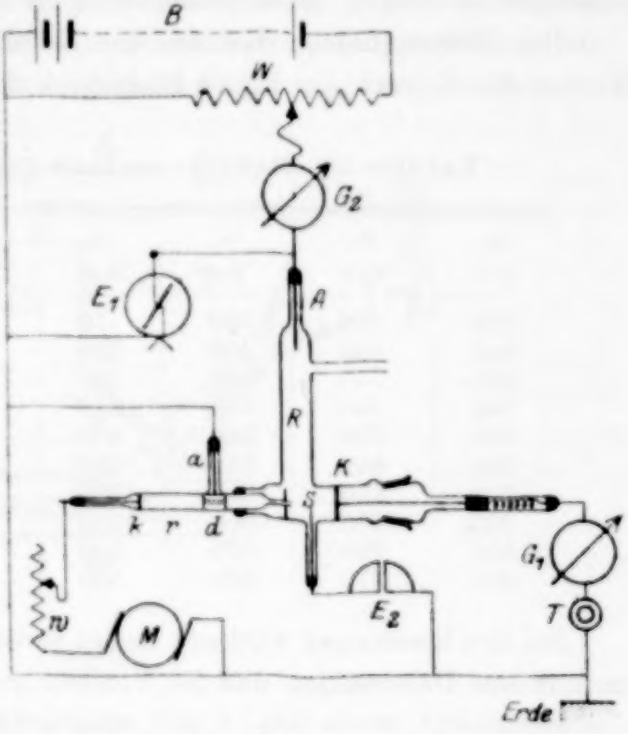


Fig. 3.

Das Diaphragma wird dadurch gebildet, daß das in das Rohr R hineinragende Ende von r zu einer Spitze von 3 cm Länge und 2 mm Durchmesser ausgezogen ist. Damit die von der Kathode K herrührenden Kathodenstrahlen nicht die Siegelstelle, die das Rohr R mit dem Rohr r

verbinden, treffen und dadurch schädliche Dämpfe erzeugen, wurde über die Glasspitze eine Glimmerscheibe geschoben, die mit ihrem Rande fest an der Wand von R anliegt. Die Sonde S wird in ein an R angeblasenes Ansatzrohr eingekittet und so ausgerichtet, daß das nicht isolierte freie Platinende parallel zur Fläche der Kathode K in der Nähe des Mittelpunktes stand, jedoch so, daß sie nicht von den aus dem Diaphragma austretenden Kathodenstrahlen getroffen wird.

Die Schaltung des Versuchsrohres und der erforderlichen Meßinstrumente und Widerstände an die Hochspannungsleitungen entspricht genau der in obiger Versuchsanordnung (Fig. 1) beschriebenen.

Die Meßergebnisse sind aus der Tabelle 2 zu ersehen, nach deren Werten die Kurven der Fig. 4 gezeichnet sind.

Tabelle 2. Elektronenstrom $i = 0{,}002 \cdot 10^{-3}$ Amp.

E_1 Volt	E_2 Volt	e_1 Volt	e_2 Volt	J_1 10^{-3} Amp.	J_2 10^{-3} Amp.
670	520	320	110	0,1	0,085
685	530	430	220	0,2	0,17
695	540	505	310	0,3	0,26
705	550	550	380	0,4	0,36
720	570	580	420	0,5	0,45
755	605	610	460	0,6	0,54
770	650	630	490	0,7	0,64
790	685	650	510	0,8	0,72
800	720	670	540	0,9	0,82
805	770	685	560	1,0	0,92

Bei den Messungen wird nun genau so verfahren wie bei den früheren, nur mit dem Unterschied, daß die Kathode verschoben werden muß, damit die jetzt feststehende Sonde S sich stets an der Grenze des dunklen Kathodenraumes befindet.

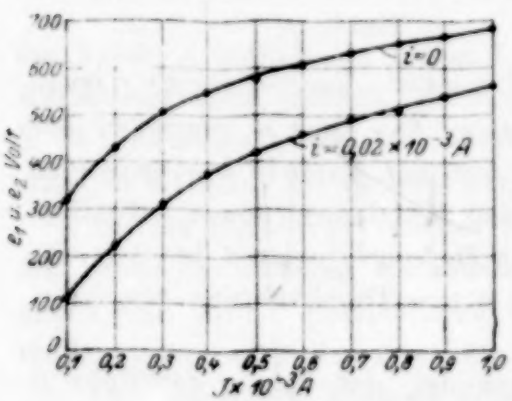


Fig. 4.

Aus den Kurven der Fig. 4 geht hervor, daß durch die senkrechte Bestrahlung zwar eine Erniedrigung des Kathodenfalles und eine Steigerung des Stromes eintritt, jedoch zeigt die Kurve für $i = 0{,}002 \cdot 10^{-3}$ Amp. in ihrem Verlauf keinen Unterschied gegen die Kurve für $i = 0{,}02 \cdot 10^{-3}$ Amp. in Fig. 2. Beide verlaufen noch ziemlich parallel zur Kurve für $i = 0$, nur ist die Differenz der Potentiale in Fig. 2 bedeutend

größer als in Fig. 4, was ja auch ganz erklärlich ist, da auch der Elektronenstrom i in der Fig. 4 bedeutend kleiner ist als der in Fig. 2.

III. Reflexion der Kathodenstrahlen an der Kathode der Hauptentladung. Treffen die in dem Ansatzrohr erzeugten Kathodenstrahlen auf die Kathode der Hauptentladung, sei es unter einem schiefen Winkel oder senkrecht, so fließt ein Teil der Elektronen durch das Metall zur Erde ab, während der andere Teil an der Kathodenoberfläche reflektiert wird, wozu noch die sekundär erzeugte Anzahl von Elektronen kommt. Alle in den dunklen Raum gelangenden Elektronen dienen dazu, den Überschuß an positiver Elektrizität zu vermindern. Um nun zu ermitteln, wieviel Elektronen an der Metallfläche reflektiert werden, benutzten wir folgenden Apparat, der in Fig. 5 dargestellt ist.

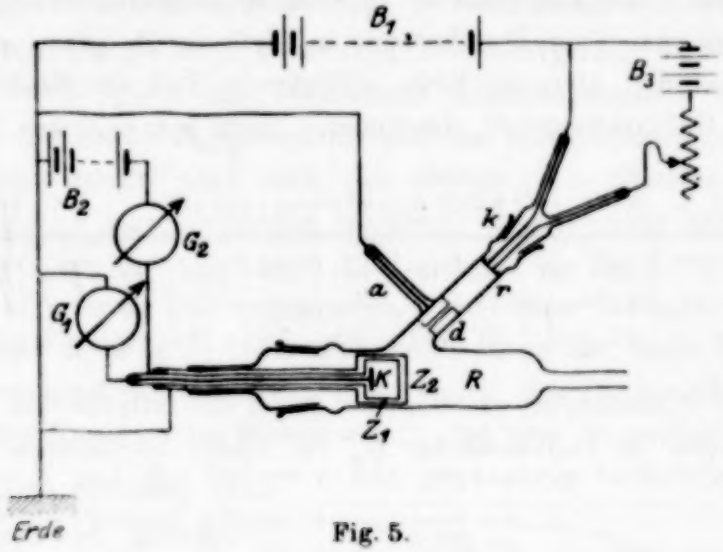


Fig. 5.

Er bestand wieder, ähnlich wie in Fig. 1, aus einem zylindrischen Glasrohr mit dem schiefwinklig angeblasenen Ansatzrohr. Die Kathode K, eine Aluminiumscheibe von 20 mm Durchmesser und 3 mm Dicke, war durch ein Galvanometer G_1 zur Erde abgeleitet. Sie war isoliert von einem hohlen Messingzylinder Z_1 von 30 mm Durchmesser umgeben, der über ein Galvanometer G_2 mit dem positiven Pol einer vielzelligen Batterie B_2 verbunden war, deren negativer Pol geerdet war. Zum Schutze gegen die Einwirkungen der an den inneren Glaswänden befindlichen Ladungen war diese Anordnung wieder von einem geerdeten Messingzylinder Z_2 von 40 mm Durchmesser und 40 mm Höhe umgeben.

Um bei möglichst tiefem Vakuum zu arbeiten, diente als Kathode k im Ansatzrohr eine Spirale aus Wolframdraht, deren Windungfläche senkrecht zur Achse des Ansatzrohres stand. Über diese Spirale wurde ein

kleiner Nickelzylinder geschoben, der mit dem einen Ende der Spirale leitend verbunden war. Dieser Nickelzylinder übt auf die Kathode k eine elektrostatische Wirkung aus, die in einem Zusammendrängen der Kathodenstrahlen besteht, wie auf meine Veranlassung W. Westphal[1]) zuerst in einer Arbeit gezeigt hat. Die Kathode k wurde durch den Strom einer isoliert aufgestellten Batterie B_3 von 8 Volt Spannung bis zur Weißglut erhitzt und war außerdem mit dem negativen Pol einer Hochspannungsbatterie B_1 von 1200 Volt verbunden, deren Pol wiederum geerdet war. Die geerdete Messinganode a diente gleichzeitig als Diaphragma für die Kathodenstrahlen und war zu diesem Zwecke in der Richtung der Achse des Ansatzrohres durchbohrt. Die durch das Diaphragma tretenden Kathodenstrahlen fielen durch eine kreisförmige Öffnung von 4 mm Durchmesser in dem Messingzylinder Z_2 und durch eine Öffnung von 6 mm Durchmesser im Zylinder Z_1 genau auf die Mitte der Kathode K. Der zur Erde abfließende Teil der Elektronen wird durch das Galvanometer G_1 bestimmt. Legt man an den Zylinder Z_1

Tabelle 3. Auftreffender Elektronenstrom i = 180 . 10⁻⁶ Amp.

v Volt	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240
I . 10⁻⁶ Amp. .	21	31	52	60	69	73	75	76	77	76	75	76

verschiedene Spannungen, so wird der durch die reflektierten Elektronen erzeugte Strom im Galvanometer G_2 bei einem bestimmten Spannungswert gesättigt sein. Weitere Steigerung der Spannung hat dann keine Erhöhung der Stromstärke mehr zur Folge. Die nach Tabelle 3 konstruierte Kurve der Fig. 6 ist demnach eine ausgeprägte Sättigungsstromkurve. Der Druck war konstant und stets weit unter $^1/_{1000}$ mm Hg und war aus dem Grunde so tief gewählt, damit die aus dem Diaphragma a austretenden Elektronen nicht durch Zusammenstoß mit den Gasmolekülen zerstreut wurden, sondern nur an der im Verhältnis zur Größe der Elek-

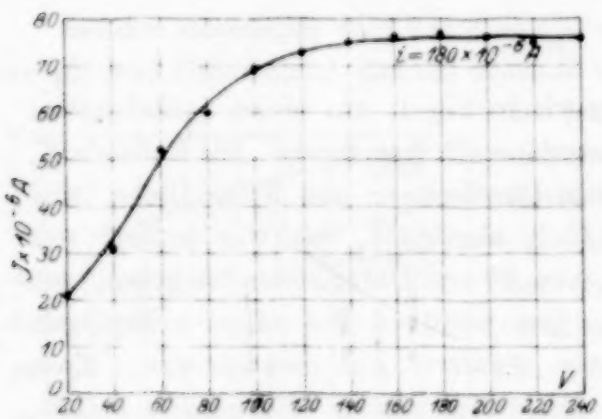


Fig. 6.

[1]) W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 405, 1908.

tronen rauhen Oberfläche der Auffangelektrode K Reflexion und Zerstreuung erfahren konnten.

Berechnet man aus dem Werte für die Sättigungsstromstärke in der Tabelle 3 den Reflexionskoeffizienten $r = \frac{I}{i + I}$, so erhält man die Zahl $r = 0{,}29$, die mit dem von H. Starke[1]) gefundenen Werte genügend übereinstimmt, soweit die hier angewandte Meßmethode für die Bestimmung von r ausreichend ist.

Berücksichtigt man also in den Messungen an dem Entladungsrohr der Fig. 1 diesen reflektierten Teil der Kathodenstrahlen, so erklärt sich auch, warum der Kathodenfall bei verhältnismäßig kleinem Elektronenstrom i schon so stark sinkt. Außerdem ist auch jetzt verständlich, warum die Differenzen der Ströme $I_1 - i$ nicht gleich dem Strome I_2 sind.

IV. Nachweis der Potentialerniedrigung durch Lenardstrahlen. Die durch die sekundären Kathodenstrahlen bedingte Erniedrigung des Entladungspotentials und das Verschwinden des Kathodendunkelraumes könnte man nach der weiter oben zitierten Arbeit von E. Wiedemann folgendermaßen erklären. Aus ihr geht hervor, daß die Kathodenstrahlen unter gewissen Bedingungen die Bahn des Stromes bedeuten. Auf unseren Fall angewendet, würde diese Tatsache ergeben, daß der im Rohr R (Fig. 1) fließende Strom längs der Bahn der aus dem Rohr r kommenden Kathodenstrahlen durch das Diaphragma D zu der Kathode des Ansatzrohres führen würde, daß also die beiden Entladungen des Rohres R und des Rohres r sich gegenseitig beeinflussen, und die Kathode K unwirksam würde.

Um diese gegenseitige Beeinflussung zu vermeiden, muß man daher in den Kathodendunkelraum der Hauptentladung Kathodenstrahlen hineinsenden, die aus einem Entladungsrohr stammen, dessen Entladung nachweislich unabhängig von der Entladung im Hauptrohr ist. Zu diesem Zwecke wurden einige qualitative Versuche angestellt mit einem Entladungsrohr, wie es in Fig. 7 dargestellt ist.

In einem zylindrischen Glasrohr r befand sich eine kleine Scheibenkathode k aus Aluminium. Dieses Glasrohr war an dem der Kathode k gegenüberliegenden Ende durch einen übergeschobenen Messingzylinder M verschlossen, dessen Grundplatte, parallel zu k, eine siebartig durchlöcherte Zinkscheibe war, auf die außen ein sogenanntes Lenardfenster, eine Aluminiumfolie von 0,08 mm Dicke, aufgekittet war. Dieses Rohr r war

[1]) H. Starke, Ann. d. Phys. **3**, 75—100, 1900.

mittels eines Schliffes in ein etwas weiteres Rohr R eingekittet, so daß der das Rohr r verschließende Messingzylinder mit dem Lenardfenster 1 cm weit in R hineinragte, und zwar fiel die Achse des Rohres r in die Richtung der Achse des Rohres R.

Dem Aluminiumfenster, das als Kathode K der Hauptentladung diente, gegenüber befand sich in dem Rohr R als Anode ein Messingzylinder A, der genau in R hineinpaßte und elektromagnetisch so weit verschoben werden konnte, daß er über das in das Rohr R hineinragende Ende des Rohres r geschoben werden konnte, um den durch das Lenardfenster fließenden, von den Kathodenstrahlen der Kathode k herrührenden Elektronenstrom zu messen. Die Kathode k war mit dem negativen Pol der Sekundärspule eines Funkeninduktors verbunden, deren positiver Pol ge-

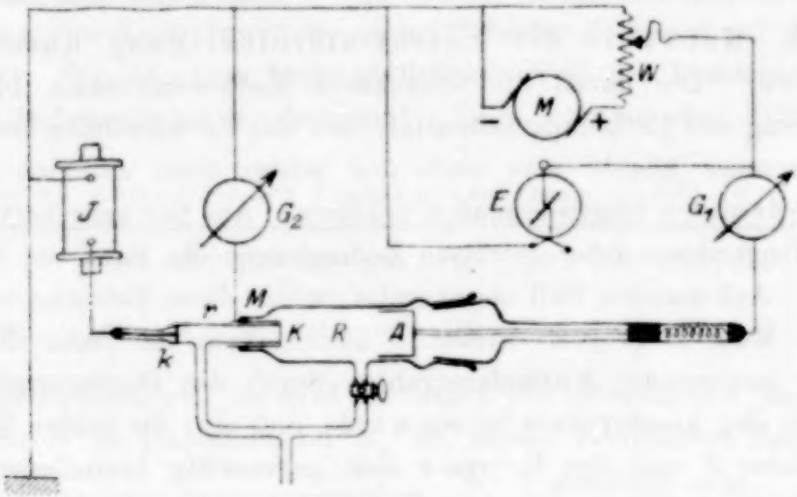


Fig. 7.

erdet war. Die durchlöcherte Zinkplatte, also auch das Fenster, waren über ein Galvanometer G_2 zur Erde abgeleitet. Die Anode im Rohr R war über ein Galvanometer G_1 und einen Jodcadmiumwiderstand W mit dem positiven Pol einer Hochspannungs-Gleichstrom-Maschine M verbunden, deren negativer Pol gleichfalls geerdet war. Zur Bestimmung des Entladungspotentials diente das Braunsche Elektrometer E.

Erzeugt man nun im Rohr R eine Entladung, wobei das Aluminium als geerdete Kathode dient, und sendet man die im Rohr r mittels des Induktors erzeugten Kathodenstrahlen durch das Lenardfenster in den dunklen Kathodenraum der Hauptentladung, so findet eine deutliche Beeinflussung dieses Raumes statt. Genau so wie bei den Versuchen der Fig. 1 wird die Entladung lichtstärker, der Kathodendunkelraum zieht sich etwas zusammen und die Stromstärke steigt an. Reguliert man den

Strom zurück auf den ursprünglichen Wert, so kann man eine merkliche Erniedrigung des Entladungspotentials feststellen.

Die Tabelle 4 zeigt die so erhaltenen Resultate:

Tabelle 4.

E_1 Volt	E_2 Volt	I Amp.	i Amp.
1000	900	$0{,}047 \cdot 10^{-3}$	$4{,}6 \cdot 10^{-7}$

Da bei dieser Versuchsanordnung die beiden Entladungen voneinander vollständig unabhängig sind, und die Beeinflussung der Entladung im Rohr R durch die aus dem Rohr r austretenden Kathodenstrahlen dieselbe ist wie bei den Versuchen mit dem in Fig. 1 dargestellten Rohr, so kann man wohl behaupten, daß in Fig. 1 die Nebenentladung nicht die Hauptentladung in der oben angegebenen Weise beeinflußt.

V. Über die Zulässigkeit der Methode der Sondenmessungen. Zur Messung des Kathodenfalles bedienten wir uns, wie bereits erwähnt einer Metallsonde, die sich in der Achse des Entladungsrohres befand. Verschiedene Autoren haben nun in neuerer Zeit die Zulässigkeit dieser Methode angezweifelt mit dem Hinweis darauf, daß der eingeführte Metalldraht störend auf die Entladung einwirkt, indem nämlich die leichter beweglichen negativen Elektronen eher an die Metallspitze gezogen werden als die positiven. Um diesen Fehler zu vermeiden, schlug J. J. Thomson[1]) eine Methode vor, die darin bestand, aus der Ablenkung eines senkrecht durch die Entladung hindurchgehenden Kathodenstrahles die elektrische Kraft an den einzelnen Punkten der Entladungsbahn zu berechnen. Nach dieser Methode untersuchte F. W. Aston[2]) die Potentialverteilung im Kathodendunkelraum und kam zu dem Schluß, daß der von W. Westphal[3]) gefundene Kathodensprung nur aus der Fehlerhaftigkeit der Sondenmessung herrührt. Aus den Resultaten der vorliegenden Arbeit geht indessen hervor, daß diese Methode der elektrostatischen Ablenkung des Kathodenstrahles einen viel größeren Fehler in sich birgt als vielleicht die Methode der Sondenmessungen, denn dadurch, daß die Elektronen des Kathodenstrahles in den dunklen Kathodenraum der Hauptentladung eingeführt werden, findet eine Erniedrigung des Potentials statt, die wegen der Verschiedenheit der Verteilung der Elektronen im Dunkelraum auch ver-

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **18**, 441, 1909.
[2]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. **84**, 526—535, 1911.
[3]) W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 275—290, 1910.

schieden groß ist. Zum Nachweis dieses Fehlers wurden Messungen mit dem Entladungsrohr ähnlich dem der Fig. 1 angestellt, bei dem nur das Ansatzrohr mit seiner Achse senkrecht zur Achse des Hauptrohres stand, wie aus Fig. 8 ersichtlich ist. Das die Röhre r dicht verschließende Diaphragma d besaß eine ganz feine Öffnung, so daß ein möglichst dünner Kathodenstrahl in die Hauptentladung einfiel. Durch Verschieben der Kathode K und der Sonde S konnte der Wert bestimmt werden, den der

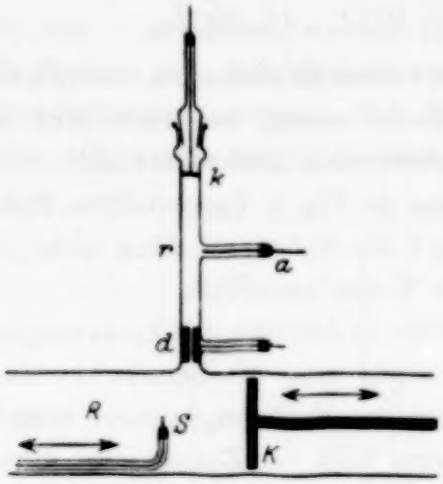


Fig. 8.

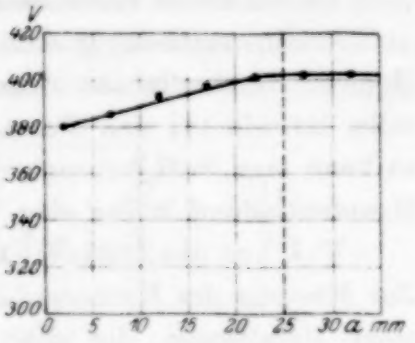


Fig. 9.

Kathodenfall annahm, wenn der von der Kathode k herkommende Kathodenstrahl den Dunkelraum an der Kathode durchquerte.

Tabelle 5 enthält die auf diese Weise erhaltenen Werte:

Tabelle 5.

Abstand in mm	2	7	12	17	22	27	32
Kathodenfall in Volt . . .	380	385	393	397	405	410	410

Die Sonde wurde stets so verschoben, daß ihr Abstand von der Kathode der gleiche blieb. Unter dem Abstand verstehen wir stets den Abstand des einfallenden Kathodenstrahles von der Kathode.

Die nach der Tabelle 5 konstruierte Kurve der Fig. 9 gibt die Resultate der Messungen wieder, aus denen hervorgeht, daß der Kathodenfall verschiedene Werte annimmt, je nachdem, an welcher Stelle der feine Kathodenstrahl sich befindet, und zwar ist die beeinflussende Wirkung des Kathodenstrahles am stärksten in der Nähe der Kathodenoberfläche und nimmt dann ab nach der Grenze des Kathodendunkelraumes, ist jedoch noch in einer Entfernung von 3 mm von der Grenze des Dunkelraumes

deutlich nachweisbar. Die punktierte Linie in Fig. 9 bezeichnet die Grenze des dunklen Kathodenraumes.

Die Bemerkung von Günther-Schulze[1]), daß die Stromdichte des einfallenden Kathodenstrahles gering gegenüber der Stromdichte I der Hauptentladung ist, ist praktisch nicht zu erreichen und auch in der Astonschen Arbeit nicht erreicht worden, da die Kathodenstrahlen dann keinen sichtbaren Lumineszenzfleck mehr auf dem Schirm hervorrufen.

Wir bemerken jedoch ausdrücklich, daß wir den Resultaten, die wir hier nur nebenbei erhalten haben, keinen allzu großen Wert beilegen, da die Kathodenstrahlen im Rohre Fig. 8 die Glaswandungen in der Nähe der Kathode der Hauptentladung treffen, und da in einer Dissertation, die in Kürze erscheint, gezeigt wird, daß schon bei senkrechtem Einfall der Kathodenstrahlen auf Glasflächen mehr Elektronen von dieser ausgesandt werden als primär auftreffen. Diese zahlreichen Elektronen können nun die Erniedrigung des Kathodenfalles bewirkt haben. In der Astonschen Arbeit hingegen gehen die Kathodenstrahlen frei durch den dunklen Kathodenraum, ohne die Glaswände getroffen zu haben.

Auf diese Frage und damit noch zusammenhängende Fragen will ich in einer demnächst erscheinenden Arbeit ausführlich zurückkommen.

VI. Zusammenfassung der Resultate. In Anlehnung an die Versuche von E. Wiedemann und G. C. Schmidt wurde die Beeinflussung des dunklen Kathodenraumes durch einfallende Kathodenstrahlen eingehender untersucht und dabei gefunden:

1. Fallen Kathodenstrahlen auf die Scheibenkathode eines zylindrischen Glasrohres, so findet eine Erniedrigung des Kathodenfalles statt, die so weit gesteigert werden kann, daß der Kathodenfall Null wird. Der Dunkelraum verschwindet dabei vollkommen. Dieser Effekt tritt ein, wenn der durch die auf die Kathode auftreffenden Kathodenstrahlen erzeugte Elektronenstrom gleich oder größer ist als der Strom im Hauptrohr. Dabei muß aber stets der durch die Anode der Hauptentladung zufließende Strom auf gleicher Höhe gehalten werden.

2. Ob nun die Kathodenstrahlen unter einem schiefen Winkel oder senkrecht auf die Kathode fallen, hat für die Wirkung keine Bedeutung.

3. Die auf das Kathodenmetall aufprallenden Elektronen fließen zum Teil durch die Kathode zur Erde ab, zum Teil werden sie an der Ober-

[1]) A. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **20**, 1–20, 1923.

fläche reflektiert. Beide Arten von Strahlen tragen zur Erniedrigung des Kathodenfalles bei.

4. Die bei den einfallenden Kathodenstrahlen beobachtete Potentialerniedrigung wird auch erreicht, wenn Lenardstrahlen, die in einem vom Hauptentladungsrohr vollständig getrennten Entladungsrohr erzeugt werden, in den zu untersuchenden Kathodendunkelraum fallen.

5. Die Messung der Potentialverteilung im dunklen Kathodenraum durch die Ablenkung eines feinen Kathodenstrahles erregt gewisse Bedenken, weil die in den Dunkelraum fallenden Elektronen des Kathodenstrahles den Kathodenfall beeinträchtigen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität. Januar 1925.

Über die Streuung von Strahlung durch Atome.

Von **H. A. Kramers** und **W. Heisenberg** in Kopenhagen.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1924.)

Wenn ein Atom äußerer monochromatischer Strahlung von der Frequenz ν ausgesetzt ist, sendet es nicht nur sekundäre monochromatische Kugelwellen von der Frequenz ν aus, die mit der einfallenden Strahlung kohärent sind, sondern das Korrespondenzprinzip verlangt, daß im allgemeinen auch noch Kugelwellen von anderen Frequenzen ausgesandt werden. Diese Frequenzen sind alle von der Form $|\nu \pm \nu^*|$, wo $h\nu^*$ den Energieunterschied des Atoms im betrachteten und in irgend einem anderen Zustand bezeichnet. Die nicht kohärente Streustrahlung entspricht zum Teil gewissen Prozessen, die kürzlich von Smekal ins Auge gefaßt wurden anläßlich Betrachtungen, die an die Vorstellung von Lichtquanten anknüpfen. In der Abhandlung wird gezeigt, wie sich eine wellentheoretische Analyse der streuenden Wirkung des Atoms an der Hand des Korrespondenzprinzips in ungezwungener und scheinbar eindeutiger Weise durchführen läßt. Die Ausführungen bauen durchaus weiter auf der Auffassung der Verbindung der Wellenstrahlung des Atoms mit den stationären Zuständen, die in einer neuen Arbeit von Bohr, Kramers und Slater vertreten ist, und die Folgerungen, wenn sie sich bestätigen sollten, dürften eine interessante Stütze für diese Auffassung bilden.

§ 1. Einleitung. Die optischen Phänomene der Dispersion und Absorption, die bei Durchgang von monochromatischem Licht durch ein Gas auftreten, lassen sich auf Grund einer atomistischen Auffassung bekanntlich dahin deuten, daß jedes bestrahlte Atom sekundäre Kugelwellen aussendet, deren Frequenz dieselbe ist wie die des einfallenden Lichtes, und die mit diesem Lichte kohärent sind. Die Folgerung, daß nach dieser Auffassung eine schwache Streustrahlung in alle Richtungen ausgeschickt wird, hat sich in Rayleighs Theorie des Himmelblaus und auch in direkten Laboratoriumsversuchen glänzend bestätigt. Eine außerordentlich starke Stütze des theoretischen Bildes besteht vor allem in dem Umstand, daß die bezüglichen Beobachtungen eine Bestimmung der Avogadroschen Zahl gestatten.

Der auf der klassischen Elektrodynamik aufgebauten Elektronentheorie ist es gelungen, eine nähere theoretische Beschreibung der streuenden Wirkung der Atome zu geben. So hat die Vorstellung, daß im Atom quasielastisch gebundene Elektronen harmonische Schwingungen um einen Gleichgewichtszustand ausführen können, und daß diese Elektronen durch die elektrischen Kräfte im Strahlungsfelde in Mitschwingung versetzt werden, zu einer Dispersionstheorie geführt, die wesentliche Züge der beobachteten Dispersion wiedergibt, nicht nur im Gebiet der normalen Dispersion, sondern auch in den Gebieten anomaler Dispersion in der

Nähe der Absorptionslinien, deren Frequenzen den Eigenfrequenzen der Elektronen gleichgesetzt werden. Die Theorie verlangt, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, ausgeprägte Maxima in der Intensität der Streustrahlung eben bei diesen Frequenzen (Resonanzstrahlung).

Nichtsdestoweniger stößt der Versuch, eine genaue Deutung der Dispersionserscheinungen auf Grund der klassischen Theorie zu geben, bekanntlich auf Schwierigkeiten, die eng mit den Schwierigkeiten zusammenhängen, die einer Deutung der Spektren der Elemente nach dieser Theorie entgegenstehen, deren Lösung aber durch die Quantentheorie der Linienspektren angezeigt ist. Damit ist uns die Aufgabe gestellt, die Streuungs- und Dispersionswirkungen des Atoms im Anschluß an das quantentheoretische Bild des Atombaues zu beschreiben. Nach diesem Bilde ist nun das Auftreten einer Spektrallinie nicht an die Anwesenheit von elastisch schwingenden Elektronen geknüpft, sondern an Übergänge von einem stationären Zustand nach einem anderen. Das Bohrsche Korrespondenzprinzip gibt jedoch einen bedeutungsvollen Hinweis auf die Möglichkeit, die Reaktion des Atoms auf das Strahlungsfeld mittels klassischer Begriffe zu beschreiben. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit von Bohr, Kramers und Slater[1]) wurde in großen Zügen angedeutet, wie eine solche Beschreibung sich in verhältnismäßig einfacher Weise durchführen ließe. Charakteristisch für diese Theorie ist vor allem die Annahme, daß die Reaktion des Atoms auf das Strahlungsfeld in erster Linie als eine Reaktion des Atoms in einem bestimmten stationären Zustand aufzufassen sei; die Übergänge zwischen zwei stationären Zuständen sollen sehr kurz dauern, und die nähere Beschaffenheit dieser Übergänge soll bei der Beschreibung der optischen Phänomene keine Rolle spielen. Der erste Schritt zur Beschreibung dessen, was stattfindet, wenn ein Atom in irgend einem stationären Zustand von monochromatischem Lichte bestrahlt wird, würde sich im Anschluß an eine solche Auffassung am einfachsten folgendermaßen gestalten. Es mögen ebene monochromatische polarisierte Wellen auf das Atom auffallen; der elektrische Vektor $\mathfrak{E}(t)$ dieser Wellen sei an der Stelle des Atoms durch den reellen Teil eines Vektors dargestellt:

$$\mathfrak{E}(t) = R(\mathfrak{E} e^{2\pi i \nu t}), \tag{1}$$

wo die Komponenten des zeitunabhängigen Vektors $\mathfrak{E}$ im allgemeinen komplexe Größen sind, und wo ν sowohl hier wie überall später in dieser Arbeit eine positive Größe ist. Unter dem Einfluß dieser Wellen sendet

[1]) ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924; Phil. Mag. **47**, 785, 1924.

nun das Atom Kugelwellen in den umgebenden Raum aus. Das Moment $\mathfrak{P}(t)$ des schwingenden Dipols, durch den sich diese Kugelwellen darstellen lassen, sei ebenfalls gegeben durch den reellen Teil eines Ausdrucks:

$$\mathfrak{P}(t) = R(\mathfrak{P} e^{2\pi i \nu t}), \tag{2}$$

wo $\mathfrak{P}$ ein im allgemeinen komplexer Vektor ist, der für einen gegebenen stationären Zustand von ν und $\mathfrak{E}$ abhängt; seine Richtung hängt von der Richtung von $\mathfrak{E}$ ab, während sein absoluter Betrag, jedenfalls im Grenzfall schwacher Bestrahlung, dem absoluten Betrag von $\mathfrak{E}$ proportional ist, d. h. $\mathfrak{P}$ ist eine lineare Vektorfunktion von $\mathfrak{E}$. Der Ausdruck (2) habe Gültigkeit, solange sich das Atom in dem betrachteten stationären Zustand aufhält.

Die hier gemachte Annahme erlaubt in weitgehendem Maße, den Erscheinungen von Dispersion, Absorption und Streuung von Licht durch Dämpfe gerecht zu werden, wie es aus den im Anfang dieser Arbeit erwähnten Umständen erhellt. Was speziell die Gesamtintensität des Streulichtes betrifft, so wäre man geneigt, die pro Zeiteinheit gestreute Energie S allgemein einfach gleich

$$S = \frac{(2\pi\nu)^4}{3c^3}(\mathfrak{P}\bar{\mathfrak{P}}) \tag{3}$$

zu setzen, wo $\bar{\mathfrak{P}}$ den zu $\mathfrak{P}$ konjugiert komplexen Vektor darstellt. In solchen Fällen, wo das Atom einen oder mehrere spontane Sprünge nach stationären Zuständen niedrigeren Energieinhaltes ausführen kann, muß man aber darauf vorbereitet sein, daß dieser Ausdruck nicht das Richtige trifft. Nach den Gesichtspunkten in der oben erwähnten Abhandlung von Bohr, Kramers und Slater wirkt nämlich auch bei Abwesenheit äußerer Strahlung das Atom in einem solchen Zustand als eine Quelle von Kugelwellen, deren Frequenzen ν_q jedem Sprunge mittels der Bohrschen Frequenzbedingung zugeordnet sind (spontane Ausstrahlung). Der einfachste Ansatz zur Beschreibung dieser Strahlung ist die Annahme, daß das Atom wie ein klassischer Dipol wirkt, dessen Moment durch den reellen Teil des Ausdrucks

$$\sum_q \mathfrak{A}_q e^{2\pi i \nu_q t} \tag{4}$$

dargestellt wird, wo die Amplitudenvektoren $\mathfrak{A}$ mit den Einsteinschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten a_q durch die Beziehung

$$a_q h \nu_q = \frac{(2\pi\nu_q)^4}{3c^3}(\mathfrak{A}_q \bar{\mathfrak{A}}_q) \tag{5}$$

verknüpft sind. Im Falle von Bestrahlung mit monochromatischem Lichte wird die Strahlung (4) im allgemeinen mit der Strahlung (2) zu Inter-

ferenzen Anlaß geben, die wegen der endlichen Lebensdauer des Atoms das Auftreten von weiteren Gliedern im Ausdruck für die Energie der Streustrahlung bedingen, die unter Umständen nicht gegen das Glied (3) vernachlässigbar sind (vgl. S. 705). Ohne Rücksicht auf die Frage nach den Gültigkeitsgrenzen des Ansatzes (2) hat einer von uns vor einiger Zeit das Problem in Angriff genommen, wie sich die Abhängigkeit der Größe $\mathfrak{P}$ von der Frequenz ν gestalten dürfte[1]). Die zwei Leitgedanken bei dieser Untersuchung waren einerseits die erfahrungsgemäße Anwendbarkeit der sich aus der klassischen Dispersionstheorie ergebenden Formeln für $\mathfrak{P}$, wenn man sich im Atom klassische Oszillatoren angebracht denkt, deren Eigenfrequenzen mit den Frequenzen der Absorptionslinien übereinstimmen, andererseits aber das Korrespondenzprinzip. Nach diesem Prinzip besteht ein enger Zusammenhang zwischen dem tatsächlichen Verhalten eines Atomsystems und der Wirkungsweise des Systems, so wie man es nach der klassischen Elektronentheorie auf Grund seiner Struktur erwarten würde. Im besonderen verlangt das Prinzip, daß im Gebiete der hohen Quantenzahlen die tatsächlichen Eigenschaften des Atoms sich mit Hilfe der klassischen elektrodynamischen Gesetze asymptotisch beschreiben lassen. Von dieser Forderung ausgehend war es, durch Vergleich der klassischen Dispersionsformeln mit dem klassischen Verhalten eines vielfach periodischen Systems einfallender Strahlung gegenüber, möglich, eine der Quantentheorie angepaßte Dispersionsformel aufzustellen. Im Falle, daß das Atom sich im Normalzustande befindet, deckt sich diese Formel mit einer schon früher von Ladenburg auf Grund andersartiger Betrachtungen vorgeschlagenen Formel[2]).

Der Zweck dieser Arbeit ist, zu zeigen, wie die nähere Verfolgung dieses Korrespondenzgedankens zum überraschenden Resultat führt, daß der Ansatz (2) für die Reaktion des Atoms auf die einfallende Strahlung zu eng gefaßt ist, und im allgemeinen folgendermaßen durch eine Reihe von Termen zu ergänzen ist:

$$\mathfrak{P}(t) = \boldsymbol{R}\left\{\mathfrak{P}e^{2\pi i\nu t} + \sum_k \mathfrak{P}_k e^{2\pi i(\nu+\nu_k)t} + \sum_l \mathfrak{P}_l e^{2\pi i(\nu-\nu_l)t}\right\}, \quad (6)$$

wo $h\nu_k$ oder $h\nu_l$ den Energieunterschied des Atoms in zwei stationären Zuständen bedeutet, von denen der eine immer mit dem augenblicklichen Zustand des Atoms identisch ist, während die Vektoren $\mathfrak{P}_k$ und $\mathfrak{P}_l$ wiederum von $\mathfrak{E}$ und ν abhängen, von der ersteren Größe auch wieder in

[1]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924; **114**, 310, 1924.

[2]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921. Siehe auch R. Ladenburg und F. Reiche, Naturw. **11**, 584, 1923.

der Form einer linearen Vektorfunktion. In Worten ausgedrückt besagt dieses Resultat: Unter Einfluß einer Bestrahlung mit monochromatischem Licht sendet ein Atom nicht nur kohärente Kugelwellen von derselben Frequenz aus, wie die des einfallenden Lichtes, sondern auch Systeme von nicht kohärenten Kugelwellen, deren Frequenzen sich als Kombinationen jener Frequenz mit anderen Frequenzen, die denkbaren Übergängen nach anderen stationären Zuständen entsprechen, darstellen lassen. Diese hinzukommenden Systeme von Kugelwellen müssen offenbar als gestreutes Licht auftreten; zur Dispersion und Absorption des einfallenden Lichtes können sie aber nicht beitragen.

Smekal[1]) ist schon vor einiger Zeit durch eine an die Vorstellung von Lichtquanten anknüpfende Überlegung genau zu demselben Resultat gelangt, nämlich daß beim Atom eine Streustrahlung von der Frequenz $\nu' + \nu_k$ oder $\nu - \nu_l$ auftreten können müsse. Smekals Gedankengang können wir etwa folgendermaßen wiedergeben. Die Absorption bzw. Emission von Licht durch ein Atom läßt sich als ein Prozeß beschreiben, bei dem ein Lichtquantum von der Frequenz ν von einem Atom aufgenommen bzw. abgegeben wird: das Atom geht dadurch in einen höheren bzw. niedrigeren stationären Zustand über und ändert seine Energie um einen Betrag $h\nu$, und seinen Impuls um einen Betrag $h\nu/c$. Die gewöhnliche Streuung von Licht durch ein Atom läßt sich andererseits als die gleichzeitige Aufnahme eines Lichtquantums der Frequenz ν und Abgabe eines Lichtquantums der Frequenz ν' beschreiben. Das Atom geht dabei nicht in einen anderen stationären Zustand über, erleidet aber im allgemeinen eine Geschwindigkeitsänderung. In einem beliebig gewählten Bezugssystem sind die Frequenzen ν und ν' im allgemeinen verschieden. Im besonderen gilt das von einem Bezugssystem, in dem das Atom anfänglich ruht (Comptoneffekt). Verallgemeinernd spricht Smekal nun die Vermutung aus, daß es auch Prozesse im Atom geben müsse, bei denen gleichzeitig ein Lichtquantum aufgenommen und abgegeben wird, bei denen aber, im Gegensatz zu den eben erwähnten Streuungssprüngen, nicht nur der Bewegungszustand des Atoms sich ändert, sondern das Atom auch noch in einen anderen stationären Zustand übergeht. Vernachlässigen wir zunächst die kleine Geschwindigkeitsänderung des Atoms beim Sprung, und bezeichnen wir die Energieänderung des Atoms beim Sprung mit $h\nu_k$ oder $h\nu_l$, je nachdem diese Änderung in negativer oder

[1]) A. Smekal, Naturw. **11**, 873, 1923.

positiver Richtung vor sich geht, so wird die Frequenz des beim Prozeß ausgesandten Lichtquantums offenbar durch $\nu + \nu_k$ oder $\nu - \nu_l$ gegeben sein, wo ν die Frequenz des einfallenden Lichtquantums bedeutet. Dieses Resultat ist dahin zu deuten, daß, bei Bestrahlung mit Licht von der Frequenz ν, Licht von den Frequenzen $\nu + \nu_k$ oder $\nu - \nu_l$ vom Atom ausgesandt wird, während gleichzeitig die Atome eine Wahrscheinlichkeit dafür erhalten, ihren Energieinhalt um $h\nu_k$ zu vermindern oder um $h\nu_l$ zu vermehren.

Das Rechnen mit Lichtquanten hat vor allem seine Bedeutung darin, daß es uns instand setzt, die makroskopischen Erhaltungssätze von Energie und Impuls in einfacher und lehrreicher Weise mit den Vorstellungen der Quantentheorie in Verbindung zu bringen. Der Natur der Sache nach erlauben solche Betrachtungen aber keine Schlüsse über eine eventuelle korpuskulare Struktur des Lichtes zu ziehen, indem wir immer verlangen müssen, daß die so gewonnenen Resultate in widerspruchsfreier Weise mit der wellentheoretischen Beschreibung der optischen Phänomene in Übereinstimmung gebracht werden können. Man sieht ohne weiteres, daß diese Forderung in unserem Falle erfüllt ist, und daß der wellentheoretische Ansatz (6) eben dem Smekalschen Resultat entspricht. Es sei jedoch schon an dieser Stelle erwähnt, daß unsere späteren Betrachtungen zeigen werden, daß die von Smekal angegebenen Prozesse nicht die einzigen sind, die sich der streuenden Wirkung der Atome zuordnen lassen. Um zu Vollständigkeit zu gelangen, müssen noch solche Prozesse hinzugenommen werden, bei denen, um in der Sprache der Lichtquanten zu bleiben, das Atom unter Einfluß der Bestrahlung zur Aussendung von zwei Lichtquanten angeregt wird; das eine hat die Frequenz ν der einfallenden Strahlung, das andere eine solche Frequenz ν', daß der Verlust an Energie $h(\nu + \nu')$ einem Übergang des Atoms nach einem Zustand niedriger Energie entspricht.

Es ist in dieser Verbindung von Interesse, zu betonen, daß auch, wenn wir die Impulsänderungen des Atoms bei den Sprüngen nicht vernachlässigen, die fragliche Forderung der wellentheoretischen Beschreibbarkeit der Phänomene erfüllt ist. Führen wir nämlich ein Bezugssystem ein, in dem die Größe des Impulses des Atoms in seinem stationären Zustande gleich $h\nu/c$, während seine Richtung der des einfallenden Lichtes entgegengesetzt ist (bei den von Smekal nicht erörterten Prozessen soll er jedoch dieselbe Richtung haben), so ergibt sich nach der Lichtquantenrechnung die Frequenz des Streulichtes, das einem bestimmten Sprung entspricht, als dieselbe in allen Richtungen des Raumes, in Übereinstim-

mung mit der wellentheoretischen Auffassung eines Zuges monochromatischer Wellen, die ihre Quelle innerhalb eines sehr kleinen Raumabschnitts besitzen. Auf den eigentümlichen Umstand, daß das Zentrum dieser Kugelwellen gegen das erregte Atom bewegt ist, wollen wir hier nicht näher eingehen. Nur sei erwähnt, daß es ein starkes Argument dafür beibringt, daß Ansätze von der Art (2), (4) und (6) nicht strenge Gültigkeit besitzen können, und daß noch eine passende Modifikation an ihnen angebracht werden muß. Auf die folgenden Überlegungen werden solche Modifikationen jedoch nur unwesentlichen Einfluß haben.

Der Gedanke, die von Smekal angegebene Streuungswirkung der Atome bei äußerer Bestrahlung korrespondenzmäßig mit der nach der klassischen Theorie zu erwartenden streuenden Wirkung des Atomsystems in Verbindung zu bringen, war zuerst Kramers in Verbindung mit seiner Arbeit über die Dispersionstheorie eingefallen. Die Ausarbeitung dieses Gedankens, die in der vorliegenden Arbeit gegeben wird, ist durch eine gemeinsame Diskussion der Verfasser erfolgt.

§ 2. Der Einfluß äußerer Bestrahlung auf ein Periodizitätssystem nach der klassischen Theorie. Wir betrachten ein nichtentartetes Periodizitätssystem, dessen Bewegung sich durch die kanonischen Uniformisierungsvariablen $J_1 \dots J_s$, $w_1 \dots w_s$ beschreiben läßt. Das elektrische Moment des Systems als Funktion dieser Variablen sei durch folgende mehrfache Fourierreihe dargestellt:

$$\mathfrak{M}(t) = \sum_{\tau_1 \dots \tau_s} \tfrac{1}{2} \mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s} e^{2\pi i (\tau_1 w_1 + \cdots + \tau_s w_s)}. \tag{7}$$

Die Summation ist über alle positiven und negativen Werte der ganzen Zahlen $\tau_1 \dots \tau_s$ zu erstrecken. Die Koeffizienten $\mathfrak{C}$ sind komplexe Vektoren, deren Komponenten nur von $J_1 \dots J_s$ abhängen. Bezeichnen wir wieder konjugiert komplexe Größen durch einen oben angebrachten Strich, so hat man

$$\mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s} = \mathfrak{C}_{-\tau_1 \dots -\tau_s}. \tag{8}$$

Die Energie H des Systems hängt ebenfalls nur von den J ab. Die Fundamentalfrequenzen seien mit

$$\omega_k = \frac{\partial H}{\partial I_k} \qquad (k = 1 \dots s) \tag{9}$$

bezeichnet. Wir führen die folgende Abkürzung für einen oft auftretenden Differentialoperator ein:

$$\frac{\partial}{\partial J} = \tau_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + \cdots \tau_s \frac{\partial}{\partial J_s}. \tag{10}$$

und weiter führen wir für die Frequenzen der in der Bewegung auftretenden harmonischen Komponenten die Abkürzung

$$\omega = \tau_1 \omega_1 + \cdots \tau_s \omega_s = \frac{\partial H}{\partial J} \tag{11}$$

ein. Unsere Aufgabe besteht darin, das elektrische Moment des Systems als Funktion der Zeit zu finden, wenn das Atom einem ebenen monochromatischen Zuge von Lichtwellen ausgesetzt ist, deren Wellenlänge groß ist verglichen mit den Abmessungen des Systems.

Der Lichtvektor des einfallenden monochromatischen Lichtes sei wiederum durch den Ausdruck (1) gegeben. Es sei $J_1^* \ldots J_s^*$, $w_1^* \ldots w_s^*$ ein neues System von uniformisierenden Variablen, das durch eine infinitesimale Kontakttransformation

$$J_k^* - J_k = \frac{\partial K}{\partial w_k^*}, \quad w_k^* - w_k = -\frac{\partial K}{\partial J_k^*} \quad (k = 1 \ldots s) \tag{12}$$

aus den alten Variablen hervorgeht. Es ist dann möglich, die Funktion $K(J_1^* \ldots J_k^*, w_1^* \ldots w_s^*, t)$ so zu wählen, daß in erster Annäherung die J_k^* unabhängig von der Zeit werden, während die w_k^* linear mit der Zeit anwachsen, und zwar so, daß $dw_k^*/dt = \omega_k$ ist. Man findet, daß die Funktion K folgendermaßen als der reelle Teil eines Komplexausdrucks geschrieben werden kann:

$$K = R\left\{ \sum_{\tau_1 \ldots \tau_s} -\frac{1}{2} \frac{(\mathfrak{E}\, \mathfrak{C}_{\tau_1 \ldots \tau_s})}{2\pi i(\omega + \nu)} e^{2\pi i(\tau_1 w_1^* + \cdots \tau_s w_s^* + \nu t)} \right\}, \tag{13}$$

wo $\mathfrak{C}$ und ω hier dieselben Funktionen von den J^* darstellen, wie vorher von den J. Führen wir in (7) die durch (12) und (13) definierten neuen Uniformisierungsvariablen ein, und ersetzen wir weiter die w_k^* durch die Ausdrücke $\omega_k t$, so bekommen wir schließlich für das elektrische Moment des Atoms als Funktion von der Zeit den Ausdruck:

$$\mathfrak{M}(t) = \mathfrak{M}_0(t) + \mathfrak{M}_1(t), \quad \text{wo} \quad \mathfrak{M}_0(t) = \sum_{\tau_1 \ldots \tau_s} \tfrac{1}{2} \mathfrak{C}_{\tau_1 \ldots \tau_s} e^{2\pi i \omega t}. \tag{14}$$

Hier und im folgenden denken wir uns die Sterne bei den neuen Uniformisierungsvariablen wieder weggelassen; $\mathfrak{M}_0$ entspricht der Bewegung des ungestörten Atoms. $\mathfrak{M}_1$ kann in folgender Weise als der reelle Teil einer $2s$-fachen Summe geschrieben werden:

$$\mathfrak{M}_1(t) = R\left\{ \sum_{\tau_1 \ldots \tau_s} \sum_{\tau_1' \ldots \tau_s'} \frac{1}{4} \left[\frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial J'} e^{2\pi i \omega t} \cdot \frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{C}')}{\omega' + \nu} e^{2\pi i(\omega' + \nu)t} \right.\right.$$

$$\left.\left. - \mathfrak{C}\, e^{2\pi i \omega t} \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{C}')}{\omega' + \nu} \right) e^{2\pi i(\omega' + \nu)t} \right] \right\}. \tag{15}$$

Die Summation ist über alle Paare von Kombinationen von ganzzahligen Werten von $\tau_1 \dots \tau_s$, $\tau_1' \dots \tau_s'$ zu erstrecken; $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{C}'$ sind als Abkürzung für $\mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s}$ und $\mathfrak{C}_{\tau_1' \dots \tau_s'}$ geschrieben; $\partial/\partial J'$ in Analogie zu der Bezeichnung (10) als Abkürzung für $\tau_1' \partial/\partial J_1 + \cdots \tau_s' \partial/\partial J_s$, und ω' als Abkürzung für $\tau_1' \omega_1 + \cdots \tau_s' \omega_s$. Den Ausdruck (15) wollen wir nun dadurch umformen, daß wir erstens jedesmal diejenigen Terme zusammenfassen, für welche die Summen

$$\tau_1 + \tau_1' = \tau_1^0 \dots \tau_s + \tau_s' = \tau_s^0 \tag{16}$$

denselben Wert haben. Setzen wir zur Abkürzung

$$\tau_1^0 \omega_1 + \cdots \tau_s^0 \omega_s = \omega_s^0, \tag{17}$$

so erhalten wir in dieser Weise:

$$\mathfrak{M}_1(t) = R \left\{ \sum_{\tau_1^0 \dots \tau_s^0} \sum_{\tau_1 \dots \tau_s} \frac{1}{4} \left[\frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial J'} \cdot \frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{C}')}{\omega' + \nu} - \mathfrak{C} \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{C}')}{\omega' + \nu} \right) \right] e^{2\pi i (\omega^0 + \nu) t} \right\}. \tag{18}$$

Bei der Summation über $\tau_1 \dots \tau_s$ ist für $\tau_1' \dots \tau_s'$ jedesmal das durch (16) gegebene Wertesystem einzusetzen. Wir machen noch darauf aufmerksam, daß ω' und ω^0 sowohl positive wie negative Werte annehmen können, da die Summationen über alle positiven und negativen Werte für τ_k und τ_k^0 zu erstrecken sind. Für die Gültigkeit dieser Formel ist es offenbar eine Voraussetzung, daß die Frequenz ν des einfallenden Lichtes mit keiner der Frequenzen ω in der ungestörten Bewegung zusammenfällt.

Die Formel (18) besagt, daß das System unter dem Einfluß des einfallenden Lichtes eine Streustrahlung aussenden wird, deren Intensität der Intensität des einfallenden Lichtes proportional ist; in harmonische Komponenten zerlegt, enthält sie sowohl die Frequenz ν des einfallenden Lichtes wie Frequenzen, die sich als die Summe oder Differenz von ν und einer Frequenz ω^0 von der in (17) gegebenen Gestalt darstellen lassen. Die Frequenz ω^0 selbst braucht in der Bewegung des ungestörten Systems nicht vorzukommen. Vielmehr ersieht man aus (15), daß ω^0 immer von der Form $+ |\omega| \pm |\omega'|$ ist, wo $|\omega|$ und $|\omega'|$ zwei in der ungestörten Bewegung tatsächlich vorkommende Frequenzen sind.

§ 3. Die Quantentheorie und die kohärente Streustrahlung. Stellen wir uns nun auf den Boden der Quantentheorie der Periodizitätssysteme, so haben wir es mit einer diskreten Mannigfaltigkeit von stationären Zuständen zu tun, die durch die Quantenbedingungen

$$J_k = n_k h \tag{19}$$

gegeben sind. Die Strahlung, welche das ungestörte System in einem gewissen stationären Zustand ausschickt, entspricht möglichen Übergängen nach stationären Zuständen niedriger Energie. Nach dem Korrespondenzprinzip ist sie trotzdem als sinngemäßes Analogon von der nach der klassischen Theorie zu erwartenden Strahlung aufzufassen. Während diese aus dem Ausdruck (14) für das schwingende elektrische Moment $\mathfrak{M}_0$ des ungestörten Atoms abgeleitet werden kann, ist die quantentheoretische Strahlung als von dem etwa durch einen Ausdruck der Form (4) dargestellten schwingenden Moment herrührend darzustellen. Jede Frequenz ν_q in diesem Ausdruck korrespondiert dabei mit einer klassischen Frequenz $\tau_1 \omega_1 + \cdots \tau_s \omega_s$, und zwar so, daß

$$\tau_k = n_k^{(1)} - n_k^{(2)}, \tag{20}$$

wo $n_k^{(1)}$ und $n_k^{(2)}$ die Werte der Quantenzahlen im Anfangszustand bzw. Endzustand darstellen. Die Größe der klassischen Frequenz

$$\omega = \left(\tau_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + \cdots \tau_s \frac{\partial}{\partial J_s}\right) H = \frac{\partial H}{\partial J} \tag{21}$$

fällt mit der Größe der entsprechenden quantentheoretischen Frequenz ν_q nicht zusammen, weil diese ja durch

$$\nu_q = \frac{1}{h} (H^{(1)} - H^{(2)}) \tag{22}$$

gegeben ist. In der Grenze hoher Quantenzahlen läßt sich dieser Ausdruck aber annähernd in der Form

$$\nu_q = \frac{\Delta H}{h} = \left(\frac{\Delta J_1}{h} \frac{\partial}{\partial J_1} + \cdots + \frac{\Delta J_s}{h} \frac{\partial}{\partial J_s}\right) H \tag{23}$$

schreiben, woraus wegen (19) und (20) sofort folgt, daß in dieser Grenze die quantentheoretischen Frequenzen asymptotisch mit den klassischen Frequenzen übereinstimmen. Im Gebiet niedriger Quantenzahlen stellt ν_q einen einfachen Mittelwert der korrespondierenden ω dar.

In der Grenze großer Quantenzahlen müssen weiter die Amplituden $\mathfrak{A}_q$ der harmonischen Komponenten der Strahlung mit den Amplituden $\mathfrak{C}$ der klassischen Schwingungen asymptotisch übereinstimmen, während man im Gebiet niedriger Quanten $\mathfrak{A}$ symbolisch als eine Art Mittelwert von $\mathfrak{C}$ ansehen kann. Den komplexen Vektor $\mathfrak{A}_q$ könnte man als die für den betreffenden Übergang charakteristische Amplitude bezeichnen. Sein Wert ist mit Rücksicht auf die Willkür in der Phase bis auf einen komplexen Faktor vom absoluten Betrag 1 festgelegt, und enthält also fünf Konstanten. Mit dem Einsteinschen Koeffizienten a_q für die

Wahrscheinlichkeit eines spontanen Übergangs hängt er offenbar durch die Relation (5):

$$a_q h \nu_q = \frac{(2\pi\nu_q)^4}{3c^3} (\mathfrak{A}_q \bar{\mathfrak{A}}_q) \tag{24}$$

zusammen.

Wie Bohr[1]) neuerdings betont hat, ist im Falle eines entarteten Systems der Polarisationszustand der ausgesandten Strahlung nicht eindeutig durch den Anfangszustand des betreffenden Übergangs festgelegt, so daß hier eine eindeutig bestimmte charakteristische Amplitude sich nicht definieren läßt. Wir haben uns aber in dieser Abhandlung ausschließlich auf die Betrachtung nicht-entarteter Systeme beschränkt, wo der Charakter der spontanen Strahlung voraussichtlich immer eindeutig durch den Zustand des Atoms bestimmt ist.

Unsere Aufgabe ist nun, einen der klassischen Formel (18) analogen quantentheoretischen Ausdruck für die streuende Wirkung des Systems bei äußerer Bestrahlung aufzustellen, und zwar in solcher Weise, daß diese Streuung in der Grenze großer Quantenzahlen asymptotisch mit der klassischen Streuung übereinstimmt. Wir werden zeigen, daß solches sich dadurch erreichen läßt, daß man, in analoger Weise wie es von Bohr im Falle der Frequenzen getan wurde, die in (18) auftretenden Differentialquotienten als Differenzen zweier Größen deutet, und zwar in solcher Weise, daß man zwanglos Formeln erhält, in die nur die für die Übergänge charakteristischen Frequenzen und charakteristischen Amplituden eingehen, während alle auf die mathematische Theorie der Periodizitätssysteme bezüglichen Symbole verschwunden sind.

Wir wollen anfangen mit jenem Teil des Streulichtes, das dieselbe Frequenz ν besitzt wie die einfallende Strahlung. Dieser entspricht im klassischen Fall denjenigen Termen in (18), für die $\tau_1^0 = \cdots \tau_s^0 = 0$, $\tau_k' = -\tau_k$, und die also zu einem streuenden Moment

$$\mathfrak{M}_{kl}(t) = R \sum_{\tau_k} \frac{1}{4} \left\{ \frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial J} \cdot \frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{C})}{\omega - \nu} + \mathfrak{C} \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{C})}{\omega - \nu} \right) \right\} e^{2\pi i \nu t} \tag{25}$$

gehören. Der Ausdruck in den geschweiften Klammern läßt sich offenbar in der Form eines einfachen Differentialquotienten schreiben. Nehmen wir weiter jedesmal zwei Terme zusammen, für welche die Größen τ_k numerisch gleiche aber entgegengesetzte Werte annehmen, so nimmt (25) folgende Form an:

$$\mathfrak{M}_{kl}(\nu) = R \sum_{\tau_k}{}' \frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial J} \left\{ \frac{\mathfrak{C}(\mathfrak{E}\mathfrak{C})}{\omega - \nu} + \frac{\bar{\mathfrak{C}}(\bar{\mathfrak{E}}\bar{\mathfrak{C}})}{\omega + \nu} \right\} e^{2\pi i \nu t}. \tag{26}$$

[1]) N. Bohr, Naturw. 12, 1115, 1924.

wo der Strich am Summationszeichen andeuten soll, daß nur über solche τ-Kombinationen zu summieren ist, für die ω positiv ausfällt. Einen quantentheoretischen Ausdruck für das in einem gegebenen stationären Zustande wirksame streuende Moment mit der Frequenz ν, der in der Grenze großer Quantenzahlen mit (26) asymptotisch zusammenfällt und der gleichzeitig der Erfahrung gerecht wird, erhält man nun, indem man schreibt

$$\mathfrak{M}_{qu}(\nu) = \mathfrak{R}\Big[\sum_a \frac{1}{4h}\Big(\frac{\mathfrak{A}_a(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_a)}{\nu_a - \nu} + \frac{\mathfrak{A}_a(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_a)}{\nu_a + \nu}\Big) - \sum_e \frac{1}{4h}\Big(\frac{\mathfrak{A}_e(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_e)}{\nu_e - \nu} + \frac{\mathfrak{A}_e(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_e)}{\nu_e + \nu}\Big)\Big] e^{2\pi i \nu t}, \tag{27}$$

wo die erste Summation über alle Frequenzen ν_a zu erstrecken ist, für die das System selektive Absorption aufweist, während die zweite Summation sich über alle in der spontanen Ausstrahlung vorhandenen Frequenzen ν_e erstreckt. Die Größen $\mathfrak{A}_a$ und $\mathfrak{A}_e$ sind die für die Absorptions- und Emissionsübergänge charakteristischen Amplituden. Die Formel (27) geht aus (26) hervor, indem man den in jedem Term in (26) auftretenden Differentialquotienten als den Unterschied zweier Größen zu deuten versucht, die sich auf zwei Bewegungszustände beziehen, für die die Werte der Größen $J_1 \cdots J_s$ sich um $\tau_1 h \cdots \tau_s h$ unterscheiden. Es hat dabei keinen Sinn, speziell zwei stationäre Zustände zu betrachten, einerseits weil man in dieser Weise keine Größe bekommen würde, die sich in natürlicher Weise auf die Reaktion des Atoms in einem bestimmten stationären Zustande bezieht, andererseits weil den Werten der Amplituden $\mathfrak{E}$ in den stationären Zuständen selbst keine besondere Bedeutung beizulegen ist. Vielmehr ist es ein symbolischer Mittelwert von $\mathfrak{E}$, erstreckt über den Bereich zwischen zwei stationären Zuständen, dem eine Bedeutung beizulegen ist, nämlich wie oben erwähnt, die Bedeutung als charakteristische Amplitude $\mathfrak{A}$ des entsprechenden Übergangs. So kommt man dazu, den in (26) auftretenden Differentialquotienten als den durch h dividierten Unterschied zwischen zwei Größen zu deuten, die sich auf zwei durch $\tau_1 \cdots \tau_s$ charakterisierte Übergänge beziehen, wobei der betrachtete stationäre Zustand den Endzustand des einen und den Anfangszustand des anderen Übergangs bildet.

Die Fig. 1 dient zur Illustration dieses Verfahrens. Das System habe zwei Freiheitsgrade, und die Bewegungszustände seien durch Punkte in einer J_1, J_2-Ebene, der Zeichenebene der Figur, dargestellt. Die stationären Zustände bilden ein Punktgitter, und P sei der stationäre

Zustand, dessen Reaktion wir untersuchen wollen, während Q und R zwei stationäre Zustände darstellen, deren J-Werte $h\tau_1$ und $h\tau_2$ größer bzw. kleiner sind als für P. Der in (26) auftretende Differentialquotient ist dann gedeutet worden als der Unterschied zwischen einer sich auf Übergang a und einer sich auf Übergang e beziehenden Größe.

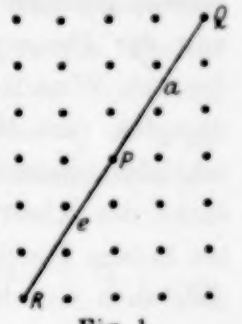


Fig. 1.

Für den einfachen Fall, wo der Vektor $\mathfrak{E}$ und alle Vektoren $\mathfrak{A}_a$ und $\mathfrak{A}_e$ reell und einander parallel sind, d. h. wo das einfallende Licht linear polarisiert, und wo der elektrische Vektor in allen den Übergängen a und e entsprechenden Strahlungen dem Lichtvektor parallel ist, wollen wir den Ausdruck (27) noch in etwas anderer Weise schreiben. Wir führen die Abklingungszeit τ_ν eines klassisch mit der Frequenz ν schwingenden Elektrons ein:

$$\tau_\nu = \frac{3\,c^3 m}{8\,\pi^2 e^2 \nu^2} \tag{28}$$

und definieren die „Stärke" eines Übergangs als die durch

$$f = a\,\tau_\nu$$

gegebene Zahl, wo a den in (24) auftretenden Einsteinschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten bezeichnet. Für (27) können wir nun schreiben:

$$\mathfrak{M}_{qu}(t) = \mathfrak{E}\,\frac{e^2}{4\,\pi^2 m}\left(\sum_a \frac{f_a}{\nu_a^2 - \nu^2} - \sum_e \frac{f_e}{\nu_e^2 - \nu^2}\right)\cos 2\,\pi\,\nu\,t. \tag{29}$$

Diese Formel, welche die Ähnlichkeit mit den klassischen Formeln deutlich hervortreten läßt, wurde von Kramers in seiner ersten Notiz[1]) über die Quantentheorie der Dispersion gegeben, während in einer zweiten Notiz[2]) die hier gegebene Ableitung kurz skizziert wurde. Die Glieder, welche sich auf die Absorptionslinien beziehen, entsprechen der früher von Ladenburg angegebenen Formel.

Im allgemeinen Falle, wo die Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{A}$ nicht reell und nicht einander parallel sind, fällt die Richtung von $\mathfrak{M}$ nicht mehr mit der von $\mathfrak{E}$ zusammen, und die Möglichkeit einer so einfachen Schreibweise wie (29) besteht im allgemeinen nicht.

Wenn die Frequenz der einfallenden Strahlung sich der Frequenz ν_a einer Absorptionslinie oder der Frequenz ν_e einer Emissionslinie nähert, steigt das Moment stark an, aber in der nächsten Nähe dieser Frequenz

[1]) Nature **113**, 673, 1924.

[2]) Nature **114**, 310, 1924. Siehe auch J. H. van Vleck, Phys. Rev. **24**, 344, 1924.

muß die Formel (27), wenn sie auch sonst richtig sein mag, ihre Gültigkeit offenbar verlieren, ebenso wie die klassische Formel aufhört gültig zu sein, wenn ν sich ω nähert. Im Falle von naher Koinzidenz mit einer Absorptionslinie bekommen wir aber jedenfalls das Resultat, daß Licht von der Frequenz dieser Linie überaus stark gestreut wird. Ein Teil der von Wood und anderen beobachteten Resonanzstrahlung bei Metalldämpfen muß sicherlich diesen starken kohärenten Streuwellen zugeschrieben werden, von deren Anwesenheit uns übrigens schon die Tatsache der Absorption selber, wie auch die der metallischen Spiegelung bei hohem Druck Zeugnis ablegt. Teilweise wird die Resonanzstrahlung aber auch von den angeregten Zuständen herrühren, in die einige Atome durch die Bestrahlung gelangt sind. Auf die Resonanzstrahlung wollen wir hier nicht näher eingehen: sie wurde hier nur erwähnt, um zu betonen, wie die Form des Ausdrucks (27) geeignet ist, den Charakter der Absorptionslinien als singulärer Stellen bei der Streuung formelmäßig darzustellen.

Wenn andererseits ν nahe mit einer Emissionsfrequenz ν_e zusammenfällt, wird zwar der Ausdruck (27) sehr groß, aber wegen des Vorhandenseins einer spontanen Strahlung von der Frequenz ν_e und wegen unserer Unwissenheit, was die Phase des Streulichtes bei naher Resonanz betrifft, können wir nicht ohne weiteres schließen, daß durch die Bestrahlung die Kugelwellen der Frequenz ν_e verstärkt werden: gewisse Argumente, auf die wir hier nicht eingehen wollen, deuten gerade auf das Gegenteil hin.

Daß die durch (27) dargestellte Streustrahlung mit der einfallenden Strahlung kohärent ist, ersieht man sofort aus dem Umstand, daß in jedem Term sowohl die Amplitude $\mathfrak{A}$ wie die konjugierte Amplitude $\mathfrak{A}^*$ auftritt, wodurch die Unbestimmtheit in der Phase von $\mathfrak{A}$ selbst wegfällt. Diese Kohärenz ist die Ursache der Dispersion, und man findet leicht, daß der einfallende Strahl sich im allgemeinen in zwei polarisierte Bestandteile teilt, denen zwei verschiedene Brechungsexponenten entsprechen. Die Glieder unter dem zweiten Summationszeichen in (27) oder (29) entsprechen einer negativen Dispersion, welche der Einsteinschen „negativen Absorption“ an den Stellen $\nu = \nu_e$ entspricht, genau so wie die gewöhnliche oder positive Dispersion den gewöhnlichen Absorptionslinien an den Stellen $\nu = \nu_a$ entspricht[1]).

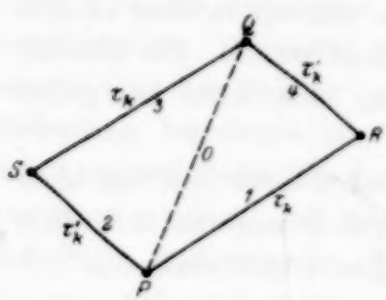


Fig. 2.

[1]) Wentzel hat neuerdings in einer interessanten Abhandlung (ZS. f. Phys. **29**, 306, 1924) eine quantentheoretische Behandlung der Dispersion zu geben ver-

§ 4. Die nicht-kohärente Streustrahlung. Wir schreiten nun dazu, den anderen Termen in der klassischen Formel (18), für die ω^0 von Null verschieden ist, eine korrespondenzmäßige quantentheoretische Deutung zu geben. Wir betrachten dazu die Fig. 2, die sich wieder auf ein System von zwei Freiheitsgraden bezieht. Es mögen die Punkte P, Q, R und S in der J_1, J_2-Ebene vier stationäre Zustände darstellen, und zwar so, daß, wenn dem Zustand P die Quantenzahlen $n_k = (n_k)_P$ zukommen, die Zustände Q, R, S durch die folgenden Quantenzahlen gekennzeichnet sind:

$$\left.\begin{aligned}(n_k)_Q = (n_k)_P + \tau_k + \tau'_k = (n_k)_P + \tau^0_k, \quad (n_k)_R = (n_k)_P + \tau_k,\\ (n_k)_S = (n_k)_P + \tau'_k,\end{aligned}\right\} \quad (30)$$

wo die Systeme von ganzen Zahlen τ_k, τ'_k und τ^0_k dieselbe Bedeutung haben wie in den Formeln (16) und (17). Die verschiedenen Übergänge sind durch die Zahlen 0, 1, 2, 3 und 4 bezeichnet. Die Übergange 1 und 3, sowie 2 und 4 sollen spontane Strahlungsübergänge darstellen, d. h. ihre charakteristischen Amplituden sollen von Null verschieden sein. Dagegen braucht PQ keinen möglichen Übergang darzustellen, d. h. $\mathfrak{A}_0$ kann eventuell gleich Null sein. Die den betrachteten Übergängen quanten-

sucht, die mit der hier behandelten nur wenig gemeinsam hat. Wentzel befürwortet eine Auffassung, nach der die quantentheoretische Dispersionsformel im allgemeinen nicht in der einfachen Helmholtz-Kettelerschen Form dargestellt werden kann, sondern als eine Art verzerrte klassische Dispersionsformel angesehen werden muß. Diese Möglichkeit verdient alle Aufmerksamkeit, denn bei unserer korrespondenzmäßigen Betrachtung konnte von einer strengen Ableitung der Formel für das induzierte Streumoment keine Rede sein. Trotzdem gibt es vorläufig u. E. keine experimentellen Gründe, die Gültigkeit einer einfachen Formel von der Art (27) oder (29) anzuzweifeln. Wentzel führt zwar als Beispiel die Dispersion beim Helium an, weil hier die „effektive" Absorptionsfrequenz auf der kurzwelligen Seite der Grenze der Absorptionsserie liegt. (Sie ist fast 5 Proz. größer als die Grenzfrequenz.) Eine solche Sachlage spricht aber keineswegs gegen die klassischen Formeln, denn zur Dispersion tragen nicht nur die Absorptionslinien des Heliums bei, sondern auch die kontinuierliche Absorption, die sich jenseits der Seriengrenze in die Richtung kurzer Wellen erstreckt. Eine einfache Rechnung, die sich auf theoretische Überlegungen über die Größe dieser kontinuierlichen Absorption stützt (vgl. H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923) oder auch auf eine Extrapolation auf den Fall des Heliums der empirischen Formeln für die Absorption von Röntgenstrahlen, zeigt nämlich, daß bei Anwendung der klassischen Formel der Einfluß dieser kontinuierlichen Absorption auf die Dispersion im optischen Gebiete derselbe ist wie der einer Absorptionslinie, deren Frequenz etwa 1,2 mal so groß ist wie die Frequenz der Seriengrenze, und deren „Intensität" mehrere Einheiten betragen kann, d. h. einer Anzahl von mehreren Dispersionselektronen entsprechen dürfte. Im Falle des Heliums gestattet das Experiment daher zunächst nicht, auf ein Versagen der klassischen Dispersionsformel zu schließen. (Vgl. auch K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **76**, 71, 1925.)

theoretisch entsprechenden Frequenzen seien mit ν_0, ν_1, ν_2, ν_3 und ν_4 bezeichnet.

Erstens ist nun die Exponentialfunktion in (18) folgendermaßen zu deuten:

$$e^{2\pi i(\omega^0+\nu)t} \sim e^{2\pi i(\nu^0+\nu)t}. \tag{31}$$

Eine quantentheoretische Deutung des in (18) innerhalb der geschweiften Klammern auftretenden Ausdrucks, bei der die Differentialquotienten in sinngemäßer Weise durch durch h dividierte Differenzen, die Frequenzen ω' in der Bewegung durch quantentheoretische Frequenzen, und die Amplituden $\mathfrak{C}$ durch die charakteristischen Amplituden $\mathfrak{A}$ der quantentheoretischen Übergänge ersetzt werden, ergibt sich weiter folgendermaßen in scheinbar eindeutiger Weise:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial J'}\cdot\frac{(\mathfrak{C}\mathfrak{C}')}{\omega'+\nu} &\sim \frac{\mathfrak{A}_3-\mathfrak{A}_1}{h}\cdot\frac{1}{2}\left(\frac{(\mathfrak{C}\mathfrak{A}_4)}{\nu_4+\nu}+\frac{(\mathfrak{C}\mathfrak{A}_2)}{\nu_2+\nu}\right),\\ \mathfrak{C}\cdot\frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{(\mathfrak{C}\mathfrak{C}')}{\omega'+\nu}\right) &\sim \frac{\mathfrak{A}_3+\mathfrak{A}_1}{2}\cdot\frac{1}{h}\left(\frac{(\mathfrak{C}\mathfrak{A}_4)}{\nu_4+\nu}-\frac{(\mathfrak{C}\mathfrak{A}_2)}{\nu_2+\nu}\right). \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Bei der Subtraktion heben sich eine Anzahl von Termen weg, und man bekommt als Deutung für den in (18) eingeklammerten Ausdruck:

$$\{\tau_k, \tau_k'\} \sim \frac{1}{h}\left\{-\frac{\mathfrak{A}_1(\mathfrak{C}\mathfrak{A}_4)}{\nu_4+\nu}+\frac{\mathfrak{A}_3(\mathfrak{C}\mathfrak{A}_2)}{\nu_2+\nu}\right\}. \tag{33}$$

Bei dieser Umformung war es stillschweigend angenommen, daß die Frequenzen ω, ω' und ω^0 alle positiv waren, und, in quantentheoretischer Analogie dazu, daß die Frequenzen ν_0, ν_1, ν_3, ν_2, ν_4, die durch die Formeln:

$$h\nu_0 = H(Q)-H(P),\quad \left.\begin{aligned} h\nu_1 &= H(R)-H(P),\quad h\nu_3 = H(Q)-H(S),\\ h\nu_2 &= H(S)-H(P),\quad h\nu_4 = H(Q)-H(R) \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

definiert sind, alle positiv ausfallen. Jedesmal wo eine dieser Frequenzen negativ wird, ist in Formel (33) für die zugehörige charakteristische Amplitude $\mathfrak{A}$ der konjugierte Vektor $\mathfrak{A}$ einzusetzen.

Da nun gemäß (18) summiert werden soll, ist es wichtig zu bemerken, daß derjenige Term in (18), der sich durch Vertauschung der Werte von τ_k und τ_k' ergibt, sich wieder auf genau dasselbe Quadrupel von stationären Zuständen P, Q, R, S beziehen läßt. Bei dieser Vertauschung bekommen wir für die Größe innerhalb der geschweiften Klammern einen Ausdruck, der sich aus (33) ergibt, wenn man 1 mit 2, und 3 mit 4 vertauscht, so daß wir schreiben können:

$$\{\tau_k', \tau_k\} \sim \frac{1}{h}\left\{-\frac{\mathfrak{A}_3(\mathfrak{C}\mathfrak{A}_3)}{\nu_3+\nu}+\frac{\mathfrak{A}_4(\mathfrak{A}\mathfrak{C}_1)}{\nu_1+\nu}\right\}. \tag{35}$$

Für die Summe der zwei Terme in (18), die sich ihrer quantentheoretischen Deutung nach auf das Viereck P, Q, R, S beziehen lassen, bekommen wir also:

$$\{\tau_k, \tau_k'\} + \{\tau_k', \tau_k\} \sim \frac{1}{h}\left\{-\frac{\mathfrak{A}_1(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_4)}{\nu_4+\nu} + \frac{\mathfrak{A}_4(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_1)}{\nu_1+\nu} - \frac{\mathfrak{A}_2(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_3)}{\nu_3+\nu} + \frac{\mathfrak{A}_3(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_2)}{\nu_2+\nu}\right\}. \tag{36}$$

Wir definieren nun folgendermaßen einen komplexen Vektor $\mathfrak{M}(P, Q : R)$, der sich jedem Tripel von stationären Zuständen P, Q, R zuordnen läßt:

$$\mathfrak{M}(P, Q : R) = \frac{1}{4h}\left\{\frac{\mathfrak{A}_q(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_p)}{\nu_p+\nu} - \frac{\mathfrak{A}_p(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_q)}{\nu_q+\nu}\right\} e^{2\pi i(\nu_o+\nu)t}. \tag{37}$$

Die kleinen Buchstaben p, q, o beziehen sich auf die Übergänge $RP, QR : QP$ (vgl. Fig. 3). Die Frequenzen ν_p, ν_q und ν_o in (37) sind durch die Relationen:

$$h\nu_p = H(R) - H(P),\quad h\nu_q = H(Q) - H(R),\quad h\nu_o = H(Q) - H(P) \tag{38}$$

definiert und können also gegebenenfalls negativ auftreten. Sobald ν_p (bzw. ν_q) negativ auftritt, ist die charakteristische Amplitude $\mathfrak{A}_p$ (bzw. $\mathfrak{A}_q$) des entsprechenden Übergangs durch den konjugierten Vektor $\mathfrak{A}_p$ (bzw. $\mathfrak{A}_q$) zu ersetzen.

Der Ausdruck auf der rechten Seite von (36), mulipliziert mit $\frac{1}{4}e^{2\pi i\nu t}$, läßt sich offenbar als die Summe von $\mathfrak{M}(P, Q : R)$ und $\mathfrak{M}(P, Q : S)$ darstellen, und wir werden daher nach (18) erwarten, daß sich das streuende Moment der Atome als eine Summe von Termen darstellen läßt, von denen jeder den Ausdruck $\mathfrak{R}\mathfrak{M}(P, Q : R)$ besitzt. Eine Schwierigkeit besteht nun zunächst darin, daß man nicht weiß, ob dieser Ausdruck sich auf die Reaktion des Atoms im Zustande P oder im Zustande Q bezieht ($\mathfrak{R}$ kommt nicht in Betracht). Eine Lösung dieser Frage erreicht man nur, indem man Betrachtungen heranzieht, die den Inhalt des Korrespondenzprinzips nicht unmittelbar berühren. Etwas Ähnliches trifft man bei der Frage nach der spontanen Ausstrahlung bei einem ungestörten Periodizitätssystem. Diese besteht ja aus harmonischen Komponenten, die je an eine Kombination zweier stationären Zustände geknüpft sind, und deren Frequenzen (22) und Amplituden $\mathfrak{A}$ sich korrespondenzmäßig deuten lassen; das Korrespondenzprinzip gestattet uns aber zunächst nicht, zu schließen, in welchem der zwei Zustände das Atom diese spontane Strahlung ausschickt; nur eine an das Energieprinzip und an das Wesen

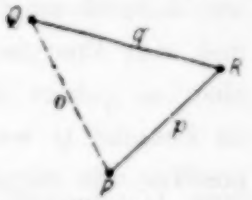


Fig. 3.

der Ausstrahlung anknüpfende Überlegung bringt hier die Entscheidung[1]), welche bekanntlich so lautet, daß die Ausstrahlung immer vom Zustande, wo der Energieinhalt der größere ist, stattfindet, in Übereinstimmung mit Bohrs Strahlungspostulat. Eine ähnliche Entscheidung müssen wir nun auch in unserem Falle treffen, und zwar werden wir annehmen, daß das Streumoment (37) sich auf den Zustand Q bezieht, wenn $\nu_0 + \nu$ positiv ist, während es sich auf den Zustand P bezieht, wenn $\nu_0 + \nu$ negativ ausfällt. Diese Behauptung läßt sich folgendermaßen begründen. Streustrahlung der Frequenz $\nu_0 + \nu$ bedeutet nach den fundamentalen Gesetzen, welche den Energieaustausch zwischen Strahlungsfeld und Atomen beherrschen, daß das Atom in dem betrachteten Zustand eine Wahrscheinlichkeit dafür besitzt, bei einer Zustandsänderung einen Energiebetrag $h(\nu_0 + \nu)$ zu verlieren. Bestrahlung mit der Frequenz ν andererseits gibt immer auch Anlaß zu einer Streustrahlung der Frequenz ν, und das Zusammenwirken dieser zwei gibt zu einer solchen Reaktion auf das Strahlungsfeld Anlaß, daß dem Atom eine Wahrscheinlichkeit innewohnt, bei einer Zustandsänderung den Energiebetrag $h\nu$ entweder zu gewinnen oder zu verlieren. Eine tatsächliche Zustandsänderung des Atoms wird nun immer in einem Übergang nach einem anderen stationären Zustand bestehen; damit die Streustrahlung der Frequenz $|\nu + \nu_0|$ wirksam sein soll, um einen solchen Übergang herbeizuführen, muß sie also von einer Wirkung der Frequenz ν begleitet sein. Ist $(\nu + \nu_0)$ positiv, so ist dies nur dadurch möglich, daß das Atom gleichzeitig eine Energie $h\nu$ gewinnt, und eine Energie $h(\nu + \nu_0)$ verliert; beim Übergang verliert das Atom also im ganzen die Energiemenge $h\nu_0$, d. h. es muß vor dem Übergang im Zustand Q sein, und nachher im Zustand P. (Dies gilt sowohl für positive wie negative Werte von ν_0.) Ist dagegen $\nu + \nu_0$ negativ (hier ist also ν_0 immer negativ), so kann der Übergang nur dadurch zustande kommen, daß das Atom gleichzeitig sowohl eine Energiemenge $h\nu$ wie auch eine Energiemenge $h(-[\nu + \nu_0])$ verliert, also im ganzen eine Energie $-h\nu_0$. Vor dem Übergang muß das Atom also im Zustand P sein, nachher im Zustand Q. In dem zitierten Artikel von Smekal wurden Übergänge von der ersteren Art in Betracht gezogen. Übergänge der letzteren Art, die sich vom Standpunkte der Lichtquanten kaum so natürlich darbieten, wurden aber nicht berücksichtigt.

Mit Hilfe der Formeln (36) und (37) und der soeben getroffenen Entscheidung bezüglich des Atomzustandes, auf den sich (37) bezieht, sind

[1]) Siehe N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 164, 1923.

wir jetzt imstande, eine quantentheoretische Deutung der Formel (18) in ihrer vollen Allgemeinheit anzugeben, und zwar bekommen wir in einem stationären Zustand P des Atoms für das streuende Moment, welches durch die äußere Strahlung induziert worden ist, den Ausdruck

$$\mathfrak{M}(t) = R\left\{\sum_Q \sum_R \mathfrak{M}(Q, P : R) + \sum_Q \sum_R \mathfrak{M}(P, Q : R)\right\}, \qquad (39)$$

wo in beiden Summen über alle von P und Q verschiedenen stationären Zustände R des Atoms summiert werden soll. In der ersten Summe ist dann noch über alle stationären Zustände Q des Atoms zu summieren für die $H(Q) < H(P) + h\nu$; in der zweiten Summe über alle diejenigen Q-Zustände, für die $H(Q) < H(P) - h\nu$. Ebenso wie früher bedeutet $H(P)$ bzw. $H(Q)$ den Wert der Energie des Atoms vom Zustand P bzw. Q.

Wir wollen der Übersichtlichkeit wegen die allgemeinen Formeln (37) und (39) noch in etwas speziellerer Form schreiben, und zwar so, daß wir, unter ν^* immer eine positive Größe verstehend, denjenigen Beitrag $\mathfrak{M}(|\nu \pm \nu^*|)$ zum totalen Streumoment des Atoms im Zustand P an-

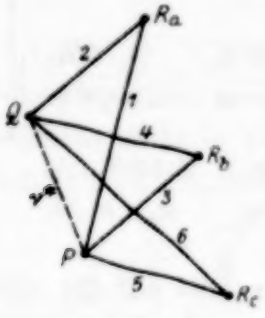


Fig. 4.

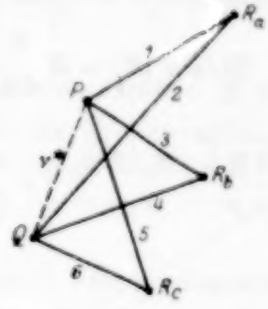


Fig. 5.

geben wollen, der, auf Grund der Anwesenheit eines Zustandes Q, einer bestimmten Frequenz $|\nu \pm \nu^*|$ im gestreuten Lichte entspricht. Es muß zwischen verschiedenen Fällen unterschieden werden.

Fall I. $H(Q) > H(P)$, $\qquad H(Q) - H(P) = h\nu^*$.

Der Zustand Q wirkt zur Streustrahlung mit, wenn $\nu > \nu^*$, und die Frequenz dieser Streustrahlung ist gleich $\nu - \nu^*$. Die von P und Q verschiedenen Zustände R verteilen sich in drei Gruppen R_b, R_a und R_c, je nachdem $H(R)$ größer als $H(Q)$ ist, kleiner als $H(Q)$ aber größer als $H(P)$, oder kleiner als $H(P)$. Die absoluten Werte der Frequenzen, die den Übergängen zwischen P oder Q einerseits und R andererseits entsprechen, seien mit ν_1, ν_2 usw., den Zahlen in der Fig. 4 entsprechend, bezeichnet. Es treten nur Terme auf, die in der ersten Summe in (39)

auftreten, und für das streuende Moment $\mathfrak{M}(\nu - \nu^*)$ bekommen wir den Ausdruck

$$\mathfrak{M}(\nu-\nu^*) = R\frac{1}{4h}\Big\{\sum_{R_a}\Big(\frac{\mathfrak{A}_2(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_1)}{\nu_1-\nu}+\frac{\mathfrak{A}_1(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_2)}{\nu_2+\nu}\Big)$$

$$+\sum_{R_b}\Big(\frac{\mathfrak{A}_4(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_3)}{\nu_3-\nu}-\frac{\mathfrak{A}_3(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_4)}{\nu_4-\nu}\Big)+\sum_{R_c}\Big(-\frac{\overline{\mathfrak{A}}_6(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_5)}{\nu_5+\nu}-\frac{\mathfrak{A}_5(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_6)}{\nu_6-\nu}\Big)\Big\}e^{2\pi i(\nu-\nu^*)t} \quad (40)$$

Im Normalzustande des Atoms tritt nur Streustrahlung dieser Art auf.

Fall II. $H(Q) < H(P)$ $\qquad H(P) - H(Q) = h\nu^*$.

a) Streustrahlung der Frequenz $\nu + \nu^*$ tritt für alle Werte der Frequenz ν auf. Die bezüglichen Terme in (39) gehören alle zur ersten Summe. Die von P und Q verschiedenen stationären Zustände zerfallen in Zustände R_a für die $H(R_a) > H(P)$, Zustände R_b für die $H(P) > H(R_b) > H(Q)$ und Zustände R_c für die $H(Q) > H(R_c)$. Die entsprechenden Frequenzen werden in der in der Fig. 5 angegebenen Weise bezeichnet und seien immer positiv gerechnet. Für das streuende Moment $\mathfrak{M}(\nu + \nu^*)$ bekommen wir den Ausdruck:

$$\mathfrak{M}(\nu+\nu^*) = R\frac{1}{4h}\Big\{\sum_{R_a}\Big(\frac{\mathfrak{A}_2(\mathfrak{E}\overline{\mathfrak{A}}_1)}{\nu_1-\nu}+\frac{\mathfrak{A}_1(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_2)}{\nu_2+\nu}\Big)$$

$$+\sum_{R_b}\Big(-\frac{\mathfrak{A}_4(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_3)}{\nu_3+\nu}+\frac{\mathfrak{A}_3(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_4)}{\nu_4+\nu}\Big)+\sum_{R_c}\Big(-\frac{\overline{\mathfrak{A}}_6(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_5)}{\nu_5+\nu}-\frac{\mathfrak{A}_5(\mathfrak{E}\overline{\mathfrak{A}}_6)}{\nu_6-\nu}\Big)\Big\}e^{2\pi i(\nu+\nu^*)t} \quad (41)$$

b) Streustrahlung der Frequenz $\nu^* - \nu$ tritt auf für alle Werte der bestrahlenden Frequenz ν, die kleiner sind als ν^*. Die bezüglichen Terme in (39) gehören alle zur zweiten Summe. Mit denselben Bezeichnungen wie im Falle IIa bekommen wir für das streuende Moment $\mathfrak{M}(\nu - \nu^*)$ den Ausdruck:

$$\mathfrak{M}(\nu-\nu^*) = R\frac{1}{4h}\Big\{\sum_{R_a}\Big(\frac{\mathfrak{A}_2(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_1)}{\nu_1+\nu}+\frac{\mathfrak{A}_1(\mathfrak{E}\overline{\mathfrak{A}}_2)}{\nu_2-\nu}\Big)$$

$$+\sum_{R_b}\Big(-\frac{\mathfrak{A}_4(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_3)}{\nu_3-\nu}+\frac{\mathfrak{A}_3(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_4)}{\nu_4-\nu}\Big)+\sum_{R_c}\Big(-\frac{\mathfrak{A}_6(\mathfrak{E}\overline{\mathfrak{A}}_5)}{\nu_5-\nu}-\frac{\overline{\mathfrak{A}}_5(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_6)}{\nu_6+\nu}\Big)\Big\}e^{2\pi i(\nu-\nu^*)t} \quad (42)$$

III. $H(Q) = H(P)$. Die Streustrahlung besitzt die Frequenz ν des einfallenden Lichtes.

a) Der Zustand Q ist nicht identisch mit dem Zustand P (vgl. Fig. 6). Dieser Fall geht sowohl aus I wie aus IIa hervor, wenn ν^* gleich Null wird. Die Summation über die Zustände R_b fällt natürlich weg.

Die Frequenzen ν_1 und ν_2 und auch die Frequenzen ν_5 und ν_6 fallen zusammen; wir bezeichnen sie mit ν_{12} bzw. ν_{56}.

$$\mathfrak{M}(\nu) = R\frac{1}{4h}\Big\{\sum_{R_a}\left(\frac{\mathfrak{A}_2(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_1)}{\nu_{12}-\nu}+\frac{\mathfrak{A}_1(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_2)}{\nu_{12}+\nu}\right) + \sum_{R_b}\left(-\frac{\mathfrak{A}_5(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_6)}{\nu_{56}-\nu}-\frac{\mathfrak{A}_6(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_5)}{\nu_{56}+\nu}\right)\Big\}e^{2\pi i\nu t} \quad (43)$$

Erinnern wir uns an die Bedeutung der Vektoren $\mathfrak{A}$, so sehen wir, daß, wegen der Unbestimmtheit in der Phase der Amplituden $\mathfrak{A}$, das Streulicht nicht in Phasenbeziehung zum einfallenden Lichte steht.

b) Der Zustand Q ist identisch mit P (vgl. Fig. 7). Bezeichnen wir die Frequenzen der Absorptions- und Emissionslinien im Zustande P mit ν_a und ν_e, so bekommen wir:

$$\mathfrak{M}(\nu) = R\frac{1}{4h}\Big\{\sum_{R_a}\left(\frac{\mathfrak{A}_a(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_a)}{\nu_a-\nu}+\frac{\mathfrak{A}_a(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_a)}{\nu_a+\nu}\right) - \sum_{R_e}\left(\frac{\mathfrak{A}_e(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_e)}{\nu_e-\nu}+\frac{\mathfrak{A}_e(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_e)}{\nu_e+\nu}\right)\Big\}e^{2\pi i\nu t} \quad (44)$$

Die Unbestimmtheit in der Phase bei den Größen $\mathfrak{A}$ fällt in diesem Ausdruck offenbar nicht in Betracht, und die Streustrahlung ist deshalb

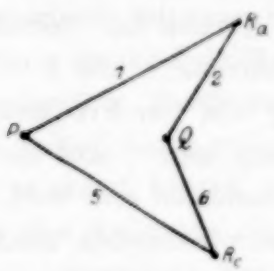


Fig. 6.

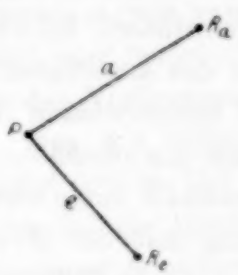


Fig. 7.

kohärent mit der einfallenden Strahlung. Die Formel (44) drückt genau dasselbe aus wie die Formel (27).

Es ist von besonderem Interesse, das singuläre Verhalten der Ausdrücke (40), (41) und (42) in der Nähe gewisser kritischer Werte der Frequenz zu studieren. So ersehen wir im Fall I aus Formel (40), daß das streuende Moment sehr großen Werten zustrebt, wenn die bestrahlende Frequenz sich dem Werte der Absorptionsfrequenz ν_1 nähert und die gestreute Frequenz sich dem Werte ν_2 nähert. Natürlich kann das streuende Moment nicht unendlich groß werden, so wie die Formel es verlangen

würde; nach Analogie mit der klassischen Streuungsformel (18), die nur für Werte ν gilt, die von den Eigenfrequenzen ω des Systems verschieden sind, werden wir erwarten, daß die Formel (40) nur gilt, solange $\nu - \nu_1$ groß ist, verglichen mit der Linienbreite der Absorptionslinie. Trotzdem dürfen wir annehmen, daß die Formel (40) doch darin das richtige trifft, daß eben die Frequenz ν_1 eine kritische Stelle für die Streuung darstellt, und zwar so, daß bei Bestrahlung mit Licht, das die Frequenz ν_1 enthält, die Streustrahlung ein ausgeprägtes Maximum bei der Frequenz ν_2 besitzen wird. Ganz parallel damit geht nun die Tatsache, daß bei der Bestrahlung mit der Frequenz ν_1 das Atom eine Wahrscheinlichkeit dafür erhält, in den Zustand R_a überzugehen. In diesem Zustand angelangt, kann es unter Umständen spontan nach Q herunterfallen, und der Möglichkeit dieser Übergänge entspricht die Aussendung von Kugelwellen von der Frequenz ν_2 im Zustand R_a. Die Beobachtung der Streufrequenz ν_2 bei Bestrahlung mit ν_1 würde also von zwei verschiedenen Arten von Prozessen herrühren; teilweise wird die Streustrahlung von allen Atomen im Zustand P ausgesandt, den wir z. B. als dem Normalzustand entsprechend denken können, teilweise stammt sie von den wenigen Atomen, die durch die Bestrahlung in den Zustand R_a übergeführt worden sind, und nun unter anderen Frequenzen, auch die Frequenz ν_2 spontan ausstrahlen. Der Fall ist offenbar dem früher erwähnten Umstand analog, daß diejenige Streustrahlung, deren Frequenz mit der des einfallenden Lichtes übereinstimmt, teilweise von den Atomen im Normalzustand P, teilweise von den angeregten Atomen Q herrührt. Die zwei erwähnten Beiträge zur beobachtbaren Streustrahlung von der Frequenz ν_2 können voraussichtlich von derselben Größenordnung sein. Auf die Frage, wie groß ihr Verhältnis unter verschiedenen Umständen sein wird, eine Frage, die wieder eng mit der Struktur der Absorptionslinien zusammenhängt, wollen wir an dieser Stelle nicht näher eingehen.

Auf zwei wichtige Punkte sei indessen noch aufmerksam gemacht. Der erste betrifft das Verhältnis zwischen den Intensitäten, mit welchen bei Bestrahlung mit Licht, das ν_1 enthält, die Frequenzen ν_1 und ν_2 im Zustand P gestreut werden. Dieses Verhältnis kann natürlich nicht mittels der Formeln (40) und (44) berechnet werden, eben weil diese Formeln für sehr kleine Werte von $\nu - \nu_1$, die von derselben Größenordnung sind wie die Linienbreite, versagen. Wir wollen aber den Fall betrachten, wo die Frequenz ν des einfallenden Lichtes einen solchen Unterschied gegen ν_1 aufweist, daß $\nu - \nu_1$ zwar groß ist, verglichen mit der Linienbreite, daß aber gleichzeitig $\nu - \nu_1 = -\delta$ so klein ist, daß

der bezügliche Term in den Ausdrücken (40) und (44) groß ist verglichen mit der Summe aller anderen Terme. Das Streumoment der Frequenz $\nu_1 - \delta$ wird dann annähernd gleich $R\frac{\mathfrak{A}_1(\mathfrak{E}\bar{\mathfrak{A}}_1)}{4h.\delta}e^{2\pi i(\nu_1-\delta)t}$ und das Streumoment der Frequenz $\nu_2 - \delta$ gleich $R\frac{\mathfrak{A}_2(\mathfrak{E}\bar{\mathfrak{A}}_1)}{4h\delta}e^{2\pi i(\nu_2-\delta)t}$. Das Intensitätsverhältnis dieser zwei Streustrahlungen wird also unabhängig von δ, und zwar gleich $\frac{\nu_1^4(\mathfrak{A}_1\bar{\mathfrak{A}}_1)}{\nu_2^4(\mathfrak{A}_2\bar{\mathfrak{A}}_2)}$ sein. Das ist aber genau das Verhältnis zwischen den Intensitäten, mit welchen im Zustand R_a das Atom die Frequenzen ν_1 und ν_2 ausstrahlt. Wir dürfen daher ganz allgemein erwarten, daß das Intensitätsverhältnis der Streustrahlungen, die bei der Bestrahlung eines Atoms mit Licht, das eine Absorptionsfrequenz enthält, auftreten werden, immer genau dasselbe sein wird wie das Intensitätsverhältnis der spontanen Strahlungen der entsprechenden Frequenzen, die in dem angeregten Zustand auftreten. Diese Erwartung oder Annahme bildet einen wesentlichen Punkt bei der Diskussion der Frage nach der Polarisation der Resonanzstrahlung bei Metalldämpfen[1]). Man wird einsehen, daß die obenstehenden Betrachtungen eine starke korrespondenzmäßige Stütze für diese Annahme herbeibringen, unabhängig von der Ausarbeitung näherer Vorstellungen über das Zustandekommen der Streustrahlung, so wie sie teilweise in der vorliegenden Arbeit versucht wurde.

Der zweite Punkt betrifft die Möglichkeit von gewissen Übergängen zwischen stationären Zuständen, mit denen das Vorkommen der Streustrahlung in unlöslicher Verbindung steht. Aus den Betrachtungen auf S. 698 geht es sofort hervor, daß in allen auf S. 699 bis 701 betrachteten Sonderfällen das Auftreten der Streustrahlung an die Möglichkeit eines Sprunges des Atoms vom Zustand P zum Zustand Q geknüpft ist, und zwar so, daß die Wahrscheinlichkeit zum Sprunge pro Zeiteinheit genau so groß ist wie die durch $h(|\nu + \nu^*|)$ dividierte Energie, welche in der Form von Streustrahlung der Frequenz $|\nu + \nu^*|$ pro Zeiteinheit ausgestrahlt wird. Enthält im Falle I die einfallende Strahlung die Absorptionsfrequenz ν_1, so wird die Wahrscheinlichkeit zu einem direkten Sprung nach Zustand Q also sehr groß. Nach dem Vorhergehenden dürfen wir erwarten, daß diese Wahrscheinlichkeit sich zur Wahrscheinlichkeit

[1]) Vgl. N. Bohr, Naturw. **12**, 1115, 1924 und besonders W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925, wo eine quantitative Theorie der Beobachtungen auf Grundlage des Korrespondenzprinzips versucht ist.

zum Sprung nach einem anderen Zustand Q', der auch von R_a aus erreichbar ist, genau so verhalten werden wie die Wahrscheinlichkeiten, womit das Atom aus R_a teils nach Q und teils nach Q' springen kann.

Bisher sprachen wir nur von der kritischen Stelle, welche im Fall I die Frequenz ν_1 einer Absorptionslinie einnimmt in bezug auf die Streustrahlung. Aus Formel (40) entnehmen wir aber, daß auch, wenn ν sich der Frequenz ν_6 nähert, der Ausdruck für das streuende Moment stark anwächst. Dieser Umstand mutet zunächst sehr sonderbar an, weil man meinen könnte, daß bei Bestrahlung mit Licht, das die Frequenz ν_6 enthält, das Streulicht sehr stark werden muß, und daß also, wegen der Energiebilanz, das Atom eine Absorptionslinie von der Frequenz ν_6 aufweisen müsse. Eine solche Folgerung stände aber in offenbarem Gegensatz zur Formel (44), die die Tatsache zum Ausdruck bringt, daß für das Atom bei seiner Reaktion auf monochromatische Bestrahlung nur solche Frequenzen kritisch sind, die einem Übergang nach einem anderen stationären Zustand entsprechen. Es läßt sich aber einfach zeigen, daß Formel (40) sehr wohl die Verhältnisse richtig wiedergeben kann, ohne daß die Koinzidenz $\nu = \nu_6$ sich in irgend einer besonderen Weise bei der Absorption oder Dispersion des einfallenden Lichtes zu äußern braucht, wie es von (44) verlangt wird. Wenn ν sich ν_6 nähert, kommt die Frequenz $\nu - \nu^*$ der Streustrahlung mehr und mehr der Frequenz ν_5 nahe. Diese Frequenz ist aber von vornherein in der spontanen Ausstrahlung des Atoms enthalten, und zwar ist derjenige Teil im elektrischen Moment des Atoms, der dieser Frequenz entspricht, durch den Ausdruck $R\mathfrak{A}_5 e^{2\pi i\nu_5 t}$ gegeben. Für kleine Werte des Unterschieds $\nu - \nu_6 = -\delta$ bekommt das nach (40) induzierte Moment $R\left\{-\frac{\mathfrak{A}_5(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_6)}{4h\delta} e^{2\pi i(\nu_5-\delta)t}\right\}$ also mehr und mehr die Fähigkeit, mit der vorhandenen spontanen Strahlung zu interferieren, und zwar so, daß im Ausdruck für die Intensität der Streuung noch Terme auftreten werden, die den Lichtvektor $\mathfrak{E}$ des einfallenden Lichtes in der ersten Potenz enthalten. Daß diese Terme trotz des Unterschiedes δ in den Frequenzen nicht verschwindend klein werden, hat seine natürliche Ursache darin, daß das Atom, eben auf Grund seiner spontanen Strahlung, nur eine endliche Lebensdauer besitzt. Die wirkliche Intensität der von der einfallenden Strahlung im Atom induzierten Streustrahlung hängt von der Phasenverknüpfung zwischen dem induzierten Streumoment und dem schon vorhandenem Moment der spontanen Ausstrahlung ab, und die Rechnung zeigt, daß bei geeigneter Phasenverbindung die Intensität der induzierten Streustrahlung bei einer bestrahlenden

Frequenz in der Nähe von $\nu = \nu_q$ keine Besonderheiten aufweisen wird, gleichzeitig damit, daß die Gleichung (40) zu Recht besteht. Eine kleine Rechnung möge dies verdeutlichen.

Die charakteristische Amplitude der spontanen Streustrahlung einer Frequenz ν_0 in einem stationären Zustand P sei einfachkeitshalber als reell angenommen, und ihr absoluter Wert sei p. Die mittlere Lebensdauer von P sei durch $1/a$ gegeben. Die Frequenz des induzierten Streumomentes sei $\nu_0 - \delta$, wo δ klein ist verglichen mit ν_0, aber groß verglichen mit a. Der absolute Wert ihrer Amplitude sei q. Der Augenblick, wo das Atom in dem Zustand P angelangt ist, sei mit $t = 0$ bezeichnet, und der Phasenunterschied zwischen den zwei Streumomenten zu diesem Zeitpunkte sei gleich φ. Die während der Lebensdauer T ausgestrahlte Energie ist dann dem Ausdruck

$$s(T, \varphi) = \int_0^T \{p \cos 2\pi \nu_0 t + q \cos [2\pi (\nu_0 - \delta) t + \varphi]\}^2 dt \quad (45)$$

proportional. Die im Mittel während der Lebensdauer des Zustandes P ausgestrahlte Energie ist dann dem folgenden Ausdrucke proportional:

$$S(\varphi) = a \int_0^\infty s(T, \varphi) e^{-aT} dT. \quad (46)$$

Die Rechnung ergibt, mit Vernachlässigung kleiner Größen von der Größenordnung δ/ν_0,

$$S(\varphi) = \frac{p^2}{2a} + \frac{pq}{a^2 + (2\pi\delta)^2} (a \cos \varphi + 2\pi\delta \sin \varphi) + \frac{q^2}{2a} \quad (47)$$

oder

$$S(\varphi) = \frac{p^2}{2a} + \frac{pq}{\sqrt{a^2 + (2\pi\delta)^2}} \sin(\varphi + \alpha) + \frac{q^2}{2a}, \text{ wo } \operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{2\pi\delta}. \quad (48)$$

Es sei nun, in Übereinstimmung mit (40), das Moment q durch den Ausdruck

$$q = -\frac{E p' p}{4 h \delta} \quad (49)$$

gegeben, wo E die Amplitude des elektrischen Vektors in den einfallenden Wellen bezeichnet, während p' eine Größe ist von derselben Größenordnung wie p. Vernachlässigen wir dann noch Terme von der relativen Größenordnung δ^2/a^2, so nimmt (48) folgende Form an:

$$S(\varphi) = \frac{p^2}{2a} - \frac{p^2 p' E}{8\pi h} \cdot \frac{\sin(\varphi + \alpha)}{\delta^2} + \frac{p^2 p'^2 E^2}{32 h^2 a} \cdot \frac{1}{\delta^2}. \quad (50)$$

Aus diesem Ausdruck geht hervor, daß bei genügend schwacher Bestrahlung (E sehr klein) der zweite Term stets von derselben Größen-

ordnung sein kann wie der dritte, weil für einen festgehaltenen Winkel $\varphi + \alpha$ beide Terme in derselben Weise mit δ variieren. Der dritte Term wäre genau durch den zweiten kompensiert, wenn $\sin(\varphi + \alpha)$ im Mittel gleich $\pi p' E/4ha$ wäre. Damit unsere Betrachtungen Gültigkeit haben, muß diese Größe klein gegen 1 sein. Vergleich mit (49), und die Überlegung, daß für sehr kleine Werte von $2\pi\delta$ diese Größe in (49) etwa durch einen Ausdruck von der Form $\sqrt{a^2 + (2\pi\delta)^2}$ zu ersetzen ist, lehren uns also, daß unsere Betrachtungen nur gültig sein können, wenn die induzierten Streumomente kleiner sind als die Momente der spontanen Streustrahlungen im Atom, auch in solchen Fällen, wo für gewisse kritische Frequenzen das induzierte Moment ein Maximum erreicht. Eine solche Einschränkung dürfte von vornherein als naturgemäß erscheinen.

Unsere korrespondenzmäßigen Formeln (40) und (44) haben also dazu geführt, die Existenz einer Phasenverbindung von der betrachteten Art anzunehmen. Der Umstand, daß die Phase des induzierten Streumomentes außer von $\mathfrak{A}_b$ noch von $\mathfrak{A}_c$ abhängt, und daß dieser Vektor in dem stationären Zustand P der Natur der Sache nach vollständig unbestimmt ist was seine Phase anbelangt, zeigt, daß diese Annahme kaum als unnatürlich bezeichnet werden kann.

Bisher haben wir uns nur mit den kritischen Werten der Frequenz ν der einfallenden Strahlung in Fall I (S. 699) beschäftigt, wo die Streustrahlung die Frequenz $\nu - \nu^*$ besitzt, und mit einem Übergang nach einem Zustande höherer Energie verknüpft ist. Die Diskussion gestaltet sich aber wesentlich ähnlich wie in den Fällen II a und II b. In Fall II'a gibt es zweierlei Arten von kritischen Frequenzen. Die eine wird wiederum von den Absorptionsfrequenzen ν_1 gebildet. Bestrahlung mit Licht, das die Frequenz ν_1 enthält, gibt Anlaß zu einer Streustrahlung, die bei der Frequenz ν_2 ein Intensitätsmaximum erreicht (vgl. Fig. 5). Parallel damit geht der Umstand, daß die Atome durch die Bestrahlung in den Zustand R_a gehoben werden können, und von hieraus wird ν_2 spontan ausgestrahlt. Weiter ist ν_6 eine kritische Frequenz, die aber nicht zu irgendwelchem Maximum in der Intensität der Streustrahlung der Frequenz ν_6, die schon von vornherein als spontane Strahlung vorhanden ist, Anlaß geben darf. In Fall II b kommen nur die kritischen Frequenzen ν_3 und ν_4 in Betracht (ν_2 und ν_5 sind immer größer als ν^*, während ν immer kleiner als ν^* sein soll). Bestrahlung mit Licht, das ν_3 enthält, gibt Anlaß zu einem Streulichte, das ein Maximum bei ν_4 besitzt. Dies entspricht dem Umstand, daß das Atom durch die Bestrahlung eine erhöhte Wahrscheinlichkeit erlangt, in den Zustand R überzugehen,

und in diesem Zustande wird eben ν_4 spontan ausgestrahlt. Andererseits wird bei Bestrahlung mit ν_4 ein starkes Streumoment mit Frequenz ν_3 im Atom auftreten. Da wir aber annehmen müssen, daß das Streumoment mit der Frequenz der einfallenden Strahlung bei ν_4 kein Maximum aufweist, darf die Intensität der Streuausstrahlung auch kein Intensitätsmaximum erreichen bei der Frequenz ν_3, die schon von vornherein im Atom anwesend ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß ein Atom bei Bestrahlung mit Licht, das eine Absorptions- bzw. Emissionsfrequenz des Atoms enthält, die Strahlungseigenschaften desjenigen Zustandes nachahmt, der zusammen mit dem gegebenen Zustand die betreffende Absorptions- bzw. Emissionsfrequenz charakterisiert.

§ 5. Schlußbemerkungen. Man muß verlangen, daß die in dieser Arbeit betrachteten Arten von Streustrahlung und die Sprünge zwischen stationären Zuständen, zu denen sie Anlaß geben, sowohl die Energieverteilung in der Hohlraumstrahlung sowie die statistische Gleichgewichtsverteilung der Atome unverändert lassen. Die Ansätze, womit sich dies erreichen läßt, werden offenbar eine große Ähnlichkeit aufweisen müssen mit den Ansätzen, mit deren Hilfe es Pauli gelungen ist, das Wärmegleichgewicht zwischen freien Elektronen und Hohlraumstrahlung zu beschreiben[1]). Im Fall I müßte z. B. die Wahrscheinlichkeit für einen direkten Sprung von P nach Q durch eine Reihe von Termen dargestellt werden, die unter anderen einen Term proportional mit der Strahlungsdichte $\varrho(\nu_1)$ bei der Frequenz ν_1, und einen Term proportional mit dem Produkte $\varrho(\nu_1)\varrho(\nu_2)$ enthält. Dagegen darf, wie aus dem Obigen hervorgeht, kein Term auftreten, der $\varrho(\nu_0)$ proportional ist.

Die Betrachtungen in dieser Arbeit zeigen, daß es kaum möglich ist, der korrespondenzmäßigen Forderung, daß die in einem Atomsystem durch äußere Bestrahlung induzierte Streustrahlung in der Grenze großer Quantenzahlen mit der von der klassischen Theorie geforderten Streustrahlung übereinstimmt, in anderer Weise Genüge zu leisten als eben durch eine Formel von der Art (39), wo $\mathfrak{M}$ den durch (37) gekennzeichneten Charakter besitzt. Selbst wenn die Beschreibung des tatsächlich vorhandenen Streumomentes einen weniger einfachen Ausdruck für $\mathfrak{M}$ verlangen sollte, so entgeht man doch schwerlich der Konsequenz, daß das Moment der Streustrahlung einen besonders großen Wert annehmen wird, jedesmal wo eine Bedingung von der Form $\nu + \nu_p = 0$ oder $\nu + \nu_q = 0$ erfüllt ist.

[1]) W. Pauli jr., Zs. f. Phys. 18, 272, 1923.

Weiter scheint es auch nicht möglich, die Formeln so einzurichten, daß die Korrespondenzforderung erfüllt ist, ohne daß die kritischen Werte für die Frequenz ν in allgemeinen Übergängen entsprechen können, für die weder Anfangszustand noch Endzustand mit dem betrachteten Zustande des Atoms zusammenfallen. Die Schwierigkeit, die dadurch scheinbar entsteht für die Frage des Energieaustausches zwischen Atomen und Strahlungsfeld, läßt sich, wie gezeigt, in natürlicher Weise lösen, wenn man annimmt, daß es eine spontane Ausstrahlung des Atoms gibt, die während der ganzen Lebensdauer des betrachteten Zustandes wirksam ist. Man kann daraus schließen, daß eine Auffassung, nach der die streuende Wirkung eines Atoms bei äußerer Bestrahlung als die Wirkung des Atoms in einem bestimmten stationären Zustande anzusehen ist, notwendig die Auffassung mit sich führt, daß auch die spontane Strahlung eines Atoms als eine Strahlung in einem bestimmten stationären Zustande beschrieben werden muß, und nicht etwa als eine Wirksamkeit, die das Atom nur bei einem Übergange zwischen stationären Zuständen entfaltet. Das ist aber gerade die von Slater eingeführte Hypothese, die den Anlaß zu den von Bohr, Kramers und Slater näher entwickelten Ansichten gab. Wie auf S. 682 erwähnt, kann der allgemeine Grundgedanke dieser Ansichten eben dahin formuliert werden, daß die Rolle, welche das Atom bei den optischen Phänomenen spielt, immer auf Wechselwirkungen zwischen dem Strahlungsfeld und dem Atom in irgend einem stationären Zustande zurückgeführt werden kann: die eigentümlichen Prozesse, die wir als „Übergänge von einem stationären Zustand nach einem anderen" beschreiben, darf man dabei als sehr kurz dauernd ansehen, und über ihre Beschaffenheit geben die optischen Phänomene, soweit sie heute bekannt und analysiert sind, keinen Aufschluß.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik. Dezember 1924.

Zur Struktur einer Klasse von Bandenspektra.

Von **R. Mecke** in Bonn.

(Eingegangen am 21. Januar 1925.)

Eine Intensitätsanomalie in der Serienfolge von Bandenlinien scheint immer dann aufzutreten, wenn der Träger des Bandenspektrums ein Molekül mit zwei gleichen Atomen ist. Man kann dann diese Anomalie aus der Annahme deuten, daß zwei emissionsfähige Elektronen vorhanden sind, auf die sich der Totalimpuls zu gleichen Teilen verteilt.

In einer vorgehenden Mitteilung, die Herr Dieke die Freundlichkeit hatte, mir vor der Drucklegung zuzusenden, kommt er zu einer Auffassung der Struktur der negativen Stickstoffbanden, die sich im wesentlichen an die bei den Heliumbanden beobachtete Struktur anschließt. Da ich nun in meinem Innsbrucker Vortrag[1]) diese Serienzusammenfassung aus den dort dargelegten Gründen abgelehnt habe, seien mir hier noch einige Bemerkungen gestattet, die lediglich der Klärung dieser für die ganze Bandentheorie wichtigen Frage dienen sollen. Zunächst einiges über das Für und Wider der beiden Auffassungen: Wählt man die „Mecke-Fassbendersche" Auffassung der Serieneinordnung, so bleibt man mit den bisherigen Beobachtungen an anderen Bandenspektra und mit der einfachen Bandentheorie im Einklang, d. h. man kommt stets zu halben „effektiven" Quantenzahlen und hat gemäß dem Auswahlprinzip beim R-Zweig den Quantensprung $m \longrightarrow m - 1$ beim P-Zweig entsprechend $m \longrightarrow m + 1$. Auch spricht für diese Zusammenfassung der Serien die Tatsache, daß die starken und schwachen Linien stets streng auf derselben Serienkurve liegen. Man muß dann allerdings den aus den bisherigen Annahmen kaum zu deutenden Intensitätswechsel in der Linienfolge mit in Kauf nehmen. Es ist ja schwer einzusehen, und dies betonte ich bereits früher, wie eine ganze Reihe von relativ eng benachbarten Energieniveaus einen solchen regelmäßigen Wechsel ihrer Gewichte a priori (bzw. a posteriori) oder ihrer Übergangswahrscheinlichkeiten aufweisen sollen. Aus diesem Grunde auch legt Herr Dieke das größere Gewicht auf Vermeidung eines derartigen Intensitätswechsels und unterteilt daher die Serien in je zwei Teilserien mit normaler Intensitätsfolge. Man kommt dann selbstverständlich zwangsläufig wie bei den Heliumbanden auf „Viertel"-Quantenzahlen, gegen die an und für sich auch nichts einzuwenden wäre. Ebenso ändert sich auch an den Kombinationsbeziehungen formal nichts, aber die

[1]) R. Mecke, Phys. ZS. **25**, 597, 1924.

Auswahlregeln, d. h. die Deutungen der Zweige werden jetzt nicht mehr so klar und durchsichtig wie bisher. Rein formal lautet nämlich jetzt die Auswahlregel folgendermaßen: Bei der Emission ändert sich die „effektive" Quantenzahl des Totalimpulses stets nur um eine halbe Einheit: $m \longrightarrow m \pm 1/2$. Oder aber wenn man diese Formulierung ablehnen und im Sinne der bisherigen Deutung der Zweige einer Bande verbleiben will: Der R-Zweig wird unterteilt in einen R_1- und Q_2-Zweig, der P-Zweig in einen P_2- und Q_1-Zweig, die entsprechenden R_2- und P_1-Zweige fehlen dann aber merkwürdigerweise; hier stoßen wir also auf Widerspruch mit den bisherigen Erfahrungen.

Beide Auffassungen haben also gewichtige Gründe für und gegen sich, und man muß deshalb fragen, ob nicht etwa beide Auffassungen zu Recht bestehen und nur die Gesichtspunkte, von denen man bei der Zusammenfassung einer Linienfolge zu einer Serie ausging, verschieden gewesen sind. Zunächst die Frage, bei welchen Bandenspektra stoßen wir denn überhaupt auf dieses Dilemma? Ein Blick auf die bisher untersuchten Bandenspektra[1]) lehrt uns da, daß es die Bandenspektra des (H_2), He, C, N_2, N^+ und die atmosphärischen und ultravioletten O_2-Banden sind, die diese Struktur besitzen, also sämtlich Bandenspektra, die, soweit eine genaue Feststellung hier möglich ist, die Moleküle der reinen Elemente zum Träger haben. Bei der langen Reihe aber der untersuchten Hydridverbindungen, ich nenne die von Cu, Mg, Zn, Cd, Hg, (Al), C und O, ist kein Fall bekannt geworden, wo eine derartige Strukturanomalie auftritt, es bleiben dann nur noch die beiden Verbindungsspektra des C + O und des C + N übrig, um die Reihe der auf Feinstruktur untersuchten Spektra abzuschließen[1]), auch hier findet sich keine Intensitätsanomalie. Bisher kommen also derartige Schwierigkeiten nur in Betracht bei Molekülspektra, die aller Wahrscheinlichkeit nach aus zwei gleichen Atomen bestehen, nicht aber bei den Verbindungsspektra, und diese Tatsache könnte einen Fingerzeig für ihre Deutung geben.

In einer früheren Arbeit[2]) hatte ich nun versucht, auch für die Bandenspektra eine Systematik durchzuführen, wie sie bei den Linienspektra bereits vorliegt, d. h. die modellmäßige Seriendeutung rein formal auf ein Impulsvektorengerüst zurückzuführen, das den Totalimpuls J in zwei Komponenten K (Kernimpuls) und R (Elektronenrumpfimpuls) zer-

[1]) Vgl. den Bericht R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 1925. Die Struktur der He- und O_2-Banden erhält man, wenn man die schwachen Linien gänzlich unterdrückt. Die Hg-Banden verhalten sich hier normal.

[2]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **28**, 261, 1924.

legt. Soll diese Analogie aber durchführbar sein, so setzt sie bei den Bandenspektra im Anschluß an Landé ein besonderes Molekülmodell voraus, das Modell eines Doppelsterns: Jedes der beiden Atome eines zweiatomigen Moleküls besitze ein resultierendes Elektronenimpulsmoment vom Betrage R_1 und R_2, die sich beide vektoriell zu dem Impulsmoment des ganzen Elektronensystems R zusammensetzen. Die beiden Atome rotieren nun aber wie bei einem Doppelstern um eine durch den gemeinsamen Schwerpunkt gehende Achse, d. h. so, daß bei dieser Rotation die Impulsmomente R_1 und R_2 ihre Richtungen im Raume stets beibehalten. Nur so ist es möglich, das für die Systematik erforderliche raumfeste Vektorengerüst, bestehend aus den Komponenten R und K des Totalimpulses J, zu konstruieren, im Gegensatz zu dem Modell von Kramers und Pauli [1]), wo infolge der starren Verankerung des Elektronensystems im Molekül dieser Impulsvektor R eine Präzession um die Richtung des Totalimpulses als Achse beschreiben würde, die durch die Größe des Kernimpulses K gegeben wäre.

Ist also, wie es den Anschein hat, eine derartige Analogie zu den Linienspektren möglich, muß man also beim Molekül das weniger starr gebundene Modell eines Doppelsterns annehmen, so steht zunächst nichts im Wege, bei einem Dublettsystem eine unsymmetrische Unterteilung des Elektronenimpulses $R = 1$ in $|R_1| = {}^1/_4$ und $|R_2| = {}^3/_4$ (Richtungsquantelung) vorzunehmen, sonst aber muß man annehmen, daß beide Atome energetisch vollkommen gleichwertig und gleichberechtigt sind, daß also insbesondere jedes Atom des Moleküls ein emissionsfähiges Elektron besitzt. Man kommt dann also zu dem Schlusse, daß der eine Serienteil, etwa die starken Linien, nur von dem Elektron des einen Atoms, der andere Teil hingegen von dem des anderen emittiert wird. Faßt man aber das Molekül, wie es eine Unteilbarkeit des Totalimpulses verlangen würde, als einheitliches Ganzes auf, so sind auch die beiden Serienteile zu einer einzigen Serie zusammenzufassen, obwohl auf der anderen Seite eine Zweiteilung der Serien bei Molekülen mit zwei gleichen Atomen sehr wohl denkbar bleibt. Bei Verbindungsspektra hingegen, wo in der Regel nur ein emissionsfähiges Elektron für das betreffende Bandenspektrum in Betracht kommen dürfte, fällt ein derartiger Unterschied in der Serienauffassung selbstverständlich weg.

Es ist klar, daß diese einfache Formulierung des Problems allein die Strukturanomalie nicht zu erklären vermag, sie soll ja auch nur eine

[1]) H. Kramers und W. Pauli, ZS. f. Phys. **13**, 351, 1923.

Erklärungsmöglichkeit andeuten. Immerhin möchte ich hier doch auf eine gewisse Analogie zu einigen Spektra hinweisen, wo sicher nicht das Molekül als Ganzes, sondern nur ein Teil desselben die typische Bandenabsorption hervorruft. Es hat sich z. B. gezeigt[1]), daß alle auf Absorption im Ultraroten hin untersuchten organischen Verbindungen, die Wasserstoff direkt an Kohlenstoff gebunden enthalten, stets dieselben Schwingungsbanden (bei 6,9, 3,45, 1,72, 1,38, 0,97 und 0,86 μ) mit nur ganz geringfügigen Verschiebungen besitzen, vollkommen unabhängig davon, was sonst das Molekül noch für Bestandteile enthält. Dieses Spektrum ist also typisch nur für die C–H-Bindung im Molekül allein, genau so wie es im obigen Falle für die (zweimal auftretende) Elektron-Atombindung ist. Im obigen Falle ist es die Elektron-Atombindung. Ähnliche Verhältnisse liegen bekanntlich auch bei der Absorption der Benzolderivate im Ultravioletten, des Kristallwassers und der sogenannten Ionenfarbe von Salzen vor, doch handelt es sich bei letzteren um feste und flüssige Körper, wo ein bündiger Schluß nicht ohne weiteres möglich ist, während bei der C–H-Bindung neben einer Reihe von Flüssigkeiten eine ganze Anzahl von Gasen untersucht worden ist.

Bonn, Januar 1925.

[1]) Vgl. Th. Dreisch, ZS. f. wiss. Phot. **23**, 102, 1924.

Bemerkung zu der Arbeit von K. Schaposchnikow: „Newtonsche Mechanik und Lichtquanten“[1].

Von V. S. Vrkljan in Zagreb.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Januar 1925.)

Es wird unter den Bedingungen, die Schaposchnikow aufgestellt hat (Newtonsche Mechanik, Trägheit der Energie, Zylinderform der Lichtquanten), gezeigt, daß auch die Hypothese der elliptischen Schwingungen der Masse $m = \frac{h\nu}{c^2}$ der Lichtquanten möglich ist. Unter der Annahme, daß die Frequenz der besagten elliptischen Schwingungen mit der beobachtbaren Frequenz des Lichtes übereinstimmt, wird das Impulsmoment des Lichtquantums gewonnen und es zeigt sich dabei, daß es $h/2\pi$ ist.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung versucht K. Schaposchnikow das Problem der Lichtquanten zu lösen. Er stellt sich das Lichtquant in Form eines geraden Zylinders mit kreisförmigem Querschnitt vor und meint, durch die Rotation des Zylinders um die Achse die zirkulare Polarisation der Strahlung zu erläutern. Da aber nach Bohrs Auffassung[2]) die von einem Atom ausgesandte Strahlung im allgemeinen elliptisch polarisiert ist, entsteht die Frage nach der Erläuterung einer solchen Polarisation.

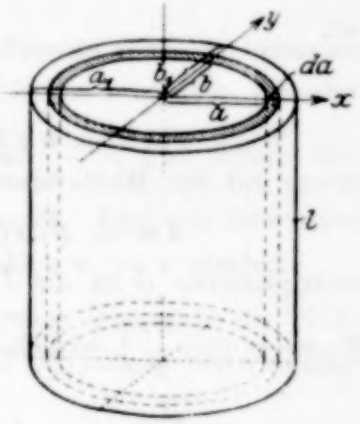


Fig. 1.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, zu zeigen, daß die Annahme eines elliptischen Querschnittes des Lichtquants, d. h. die Annahme eines geraden elliptischen Zylinders, mit elliptischen Schwingungen der Masse $h\nu/c^2$ ebenso möglich ist.

Wir nehmen also an, daß die Masse $h\nu/c^2$, die sich in einem elliptischen Zylinder verteilt befindet, elliptische Schwingungen mit der Frequenz n um die Achse des Zylinders vollführt.

Zerlegen wir den Zylinder in sehr schmale koaxiale elliptische Ringe (s. Fig. 1), und nehmen wir an, daß sich die gesamte Masse, die sich einmal innerhalb eines solchen Ringes befindet, immer innerhalb desselben Ringes befinden und elliptische Schwingungen senkrecht zur Achse des Zylinders

[1]) K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **30**, 228—230, 1924.
[2]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **6**, 1—9, 1921.

vollführen wird. Wir nehmen weiter an, daß die Exzentrizität ε aller Ellipsen, die die Querschnitte der erwähnten Ringe begrenzen, dieselbe ist.

Nach dem Verfahren von Schaposchnikow müssen wir jetzt die kinetische Energie aller elliptischen Schwingungen der Teile der Masse $m = \frac{h\nu}{c^2}$ innerhalb des Zylinders berechnen.

Aus den Gleichungen für die elliptische Schwingung

$$x = a\cos 2\pi n t, \qquad y = b\sin 2\pi n t$$

folgt

$$v^2 = \frac{dx^2 + dy^2}{dt^2} = (2\pi n)^2 (a^2 \sin^2 2\pi n t + b^2 \cos^2 2\pi n t).$$

Der Mittelwert von $\frac{v^2}{2}$ für eine bestimmte Schwingung wird

$$\frac{\overline{v^2}}{2} = 2\pi^2 n^2 \left(a^2 \overline{\sin^2 2\pi n t} + b^2 \overline{\cos^2 2\pi n t}\right),$$

oder weiter, da

$$\overline{\sin^2 2\pi n t} = \overline{\cos^2 2\pi n t} = \frac{1}{2}$$

ist,

$$\frac{\overline{v^2}}{2} = \pi^2 n^2 (a^2 + b^2).$$

Wenn wir $b = a\sqrt{1-\varepsilon^2}$ setzen und beide Seiten der letzten Gleichung mit der Masse eines der erwähnten Ringe

$$dm = \bar{\varrho} \cdot d(ab) \cdot \pi l = \bar{\varrho} \cdot 2a \cdot da \cdot \sqrt{1-\varepsilon^2} \cdot \pi l$$

multiplizieren (l ist die Länge des Zylinders, $\bar{\varrho}$ die mittlere Dichte der Masse $m = \frac{h\nu}{c^2}$), so bekommen wir

$$\frac{\overline{v^2}}{2} dm = \bar{\varrho} \cdot l \cdot 2\pi^3 \cdot n^2 \left(2 - \varepsilon^2\right)\sqrt{1-\varepsilon^2} \cdot a^3 da.$$

Durch Integration derselben Gleichung von 0 bis a_1[1]) und durch Substitution

$$\bar{\varrho} \cdot a_1^2 \sqrt{1-\varepsilon^2} \cdot \pi \cdot l = m,$$

wo m die schon erwähnte ganze Masse des Zylinders bedeutet, ergibt sich die kinetische Energie der ganzen Masse innerhalb des Zylinders

$$E_{\text{kin}} = m\pi^2 n^2 \frac{a_1^2 + b_1^2}{2}. \tag{1}$$

Wenn wir hier

$$E_{\text{kin}} = \frac{h\nu}{2}, \quad m = \frac{h\nu}{c^2}, \quad \frac{c}{n} = \lambda,$$

[1]) a_1 und b_1 sind die Halbachsen der Grenzellipse des Querschnittes des Zylinders.

setzen, so führt uns die Gleichung (1) zu

$$\frac{a_1^2 + b_1^2}{2} = \frac{\lambda^2}{2\pi^2}, \tag{2}$$

also zu einer Gleichung, die der Schaposchnikowschen Gleichung (2) entspricht.

Das Impulsmoment der gesamten Schwingung wird aus (1)

$$E_{\text{kin}} = m\frac{(2\pi n)^2}{4} \cdot \frac{a_1^2 + b_1^2}{2} = m\frac{\omega^2}{4} \cdot \frac{a_1^2 + b_1^2}{2} \quad (2\pi n = \omega)$$

einfach zu

$$p = \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial \omega} = m\frac{\omega}{2} \cdot \frac{a_1^2 + b_1^2}{2} = m\pi n \frac{a_1^2 + b_1^2}{2}$$

und durch (2) unter der Annahme, daß $n = \nu$ ist,

$$p = \frac{h\nu\lambda}{2\pi c} = \frac{h}{2\pi}, \tag{3}$$

welches Resultat mit der Schaposchnikowschen Gleichung (3) vollkommen übereinstimmt.

Bemerkung: Es wird vielleicht von Interesse sein, zu bemerken, daß man zur Gewinnung der Gleichung (2) keine besondere Annahme über die Frequenz n braucht. Man braucht nur $\frac{c}{n} = \lambda$ zu setzen, wo λ die zur Frequenz n gehörige Wellenlänge bedeutet. Erst zur Gewinnung der Gleichung (3) muß man speziell die Annahme $n = \nu$ machen.

Zusammenfassung: Es wird ein Versuch gemacht, die Schaposchnikowsche Idee über Lichtquanten auf elliptische Schwingungen des Lichtes zu erweitern.

Zagreb, Januar 1925.

Bemerkung zu dem Aufsatz der Herren J. Friese u. E. Waetzmann „Zur Theorie des Widerstandsthermometers“ [1]).

Von **A. v. Hippel** in Jena.

(Eingegangen am 4. Februar 1925.)

In dem zitierten Aufsatze wird eine Arbeit von mir „Über die Theorie des Thermo-Mikrophons“ [2]) in einer Form erwähnt, die leicht mißverstanden werden könnte; es sei daher eine kurze Bemerkung gestattet.

Bei einer größeren Untersuchung über die Möglichkeiten, Schallwellen bildgetreu in elektrische Wechselströme durch thermische Beeinflussung von Leiterkreisen umzusetzen, habe ich der Vollständigkeit halber in einem einzelnen Abschnitt auch die Wärmewirkung behandelt, die stehende Schallwellen auf einen im Schallknoten ausgespannten elektrischen Leiter ausüben würden („Knoteneffekt“). In der mathematischen Berechnung ist hier leider an einer Stelle der Irrtum unterlaufen, daß eine für den vorliegenden Fall im Unendlichen nicht konvergierende Besselsche Reihe an Stelle der entsprechenden Hankelschen Reihe verwendet wurde. Dies hat nur Einfluß auf die Gestalt des Endausdruckes dieses Teilabschnittes, ohne etwas am Verlauf seiner Berechnung zu ändern.

Für die Problemstellung von Friese und Waetzmann ist der genannte Endausdruck entscheidend, darum widmen die Herren dem ganzen Teilabschnitt meiner Arbeit noch einmal eine ausführliche Darstellung. Für meine Untersuchung des Thermo-Mikrophons und seiner Wirkungsweise ist jedoch der „Knoteneffekt“ völlig belanglos, da die durch Schallwellen erzeugbaren adiabatischen Temperaturschwankungen weit unterhalb der Temperaturamplituden liegen, die sich durch akustische Beeinflussung von strömender Luft auf erhitzte Leiter übertragen lassen. Auf der Untersuchung der hierbei wirksamen Faktoren liegt also der Schwerpunkt der obenerwähnten Theorie, und auch der in Kürze erscheinende experimentelle Teil der Arbeit wird zeigen, daß Schalldruckwirkung selbst als Störeffekt nicht bei dem neuen Mikrophontyp in Frage kommt.

Physikalisches Institut der Universität Jena.

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 50, 1925.

[2]) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. (4) **75**, 521—548, 1924.

Der physikalische Zustand der Sterne.

Von **A. Brill** in Neubabelsberg.

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 3. Februar 1925.)

Es werden die den physikalischen Zustand der Sterne charakterisierenden Größen, wie Spektraltypus, Farb- und Strahlungstemperatur, absolute Helligkeit, Radius und Masse, eingehend diskutiert; insbesondere wird auf die Unvollkommenheit des Beobachtungsmaterials hingewiesen, das eine einwandfreie Berechnung dieser Bestimmungsstücke noch nicht zuläßt. Trotzdem wird versucht, allgemeine Gesetzmäßigkeiten für den Zusammenhang dieser Sterncharakteristiken, getrennt nach Riesen- und Zwergsternen, abzuleiten. Die für die Eddingtonsche Theorie des Strahlungsgleichgewichtes wichtigen Größen, die pro Gramm Materie in der Zeiteinheit erzeugte Strahlungsenergie ε und der mittlere Massenabsorptionskoeffizient k stehen in der einfachen Beziehung, daß das Produkt $k\sqrt{\varepsilon}$ für alle Sterne nahezu konstant ist. Es wird der Nachweis erbracht, warum die Größe $k\sqrt{\varepsilon}$ unempfindlich gegen die verschiedenartigen Zustände der Sterne ist. Für den Proportionalitätsfaktor im Gesetz des Massenabsorptionskoeffizienten $k \quad K^{\varrho} T^{7/2}$ ergibt sich der Wert $4{,}27 \cdot 10^{27}$.

Um einen kosmischen Vorgang zu erklären, knüpft man an physikalische Erscheinungen an, deren Bedingungen sich im Laboratorium studieren lassen. Den komplizierten Charakter des Problems schränkt man durch Abstraktionen ein, welche nur das Wesentliche des Vorganges hervortreten lassen.

Die statistische Verarbeitung des Beobachtungsmaterials gibt allgemeine Gesetzmäßigkeiten für die Erscheinungen im Universum. An das stilisierte Problem hat die theoretische Behandlung anzuknüpfen. Ob die aus den Beobachtungen abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten einen typischen Charakter besitzen und wodurch bei einer Einzelerscheinung die Abweichung von dem typischen Verhalten bedingt ist, wird die Aufgabe einer besonderen Untersuchung sein.

Das bisher vorliegende Material an einwandfreien astronomischen Beobachtungsergebnissen ist zum Teil noch recht dürftig[1]); es erscheint fragwürdig, ob man überhaupt einzelnen Eigenschaften der Sterne einen typischen Charakter zusprechen kann. Manche Resultate werden deshalb einer mehr oder minder absprechenden Kritik ausgesetzt sein. Immerhin wird für viele Zwecke ein wenn auch noch so roher Überblick über

[1]) Die Verteilung und die Bewegung der Sterne im Raume werden nicht diskutiert, vielmehr nur die Eigenschaften, welche sich auf den inneren Aufbau beziehen.

den physikalischen Zustand der Himmelskörper lehrreich sein. Der Gang der Untersuchung läßt erkennen, in welcher Beziehung die Beobachtungen zu verfeinern und zu ergänzen sind.

Der Spektraltypus. Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß zwischen der Farbe eines Sternes und seinem Spektraltypus ein enger Zusammenhang besteht, der darauf zurückzuführen ist, daß beide Sterncharakteristiken durch den thermischen Aufbau der äußeren Schichten, der Sternphotosphäre und der sogenannten umkehrenden Schicht, bedingt sind. Erfahrungsgemäß lassen sich im allgemeinen die Spektren der Fixsterne in eine kontinuierliche Reihe einordnen, wobei für die Zuteilung eines Sternspektrums zu einer bestimmten Spektralklasse das Vorhandensein und die Stärke des Auftretens von einzelnen Liniengruppen entscheidend ist. Das Klassifizierungsprinzip von E. C. Pickering und Miss Cannon fand bei Aufstellung des neuen Draper-Kataloges (225200 Sterne) weitgehende Anwendung. Die einzelnen Klassen der Pickering-Cannonschen Einteilung werden mit den großen Buchstaben des lateinischen Alphabets benannt. Übergänge von einer Klasse zur folgenden werden durch die betreffenden Buchstaben beider Klassen mit einer dazwischengestellten Zahl, die von 0 bis 9 laufen kann, bezeichnet. Den zweiten Buchstaben läßt man meist weg, da die Übergänge niemals sprunghaft von einer Spektralklasse zu irgend einer anderen erfolgen, sondern unter strenger Einhaltung der Aufeinanderfolge der Buchstaben B, A, F, G, K, M. Vor den Spektraltypus B setzt man gewöhnlich noch die Klassen P und O; von G zweigt man parallel K und M die Klassen R und N ab.

Anknüpfend an die Harvardeinteilung hat neuerdings das Mount Wilson-Observatorium eine noch mehr ins einzelne gehende Klassifizierung vorgeschlagen, welche die Besonderheiten eines Sternes bzw. seines Spektrums berücksichtigt. So wird beispielsweise durch ein dem Spektraltypus vorgesetztes *d*, *g*, *c* der Zwerg-, Riesen- oder Übergigantencharakter eines Sternes bezeichnet; nachgesetztes *n*, *s* bedeuten diffuse oder scharfe Absorptionslinien. Während die Harvardklassifizierung sich an den Gesamteindruck des Spektrums hält, sind speziell die von W. S. Adams und seinen Mitarbeitern am Mount Wilson-Observatorium angegebenen Spektraltypen aus Intensitätsschätzungen von nur einzelnen Linien im Spektrum gewonnen.

Welcher Art sind nun im allgemeinen die leitenden Gesichtspunkte bei der Harvardeinteilung der Sternspektren? Die Balmerserie des Wasserstoffs in Absorption charakterisiert die Sterne der frühen Spektral-

typen B, A, F. Außer ihnen treten in der Spektralklasse B die Absorptionslinien des neutralen und des einfach ionisierten Heliums (Pickeringserie) auf, weshalb man den Sternen dieser Klasse auch den Namen „Heliumsterne“ gegeben hat. Schon im frühen B-Stadium verschwinden die Linien des einfach ionisierten Heliums; an ihre Stelle treten Linien des Sauerstoffs, Kohlenstoffs und Stickstoffs in neutralem, ein- oder mehrfach ionisiertem Zustand. Die Linien einiger Metalle, wie Magnesium, Silicium und Calcium, sind in ionisiertem Zustand vorhanden; bei den frühen B-Typen läßt sich dreifach ionisiertes Silicium nachweisen. In den Klassen B 8 und B 9 hat die Stärke der Heliumlinien merklich ab-, die der Balmerlinien zugenommen. In der Spektralklasse A beherrscht die Balmerserie durch ihre große Intensität das Spektrum; das Maximum wird zwischen A 0 und A 2 erreicht. Die Linien des neutralen Heliums sind verschwunden; nur bei einigen Sternen der Spektralklasse A 0, vor allem bei den Übergiganten dieses Spektraltypus finden sich noch Spuren von Heliumlinien. Mit dem Fortschreiten von A 0 bis F 0 nimmt die Intensität der Wasserstofflinien zuerst kaum merklich, später schneller ab. Die Linien des ionisierten Calciums *H* und *K* werden stärker; die Zahl der metallischen Linien wächst. Die Linie *g* λ 4227 A des neutralen Calciums ist schwach vorhanden. In der Spektralklasse F hat die Intensität der Wasserstofflinien weiterhin ab-, die der metallischen Linien zugenommen. Ein breites Band, die Liniengruppe bei *G* (λ 4299 bis 4315), tritt anfangs noch unbestimmt, später schärfer hervor. In der Klasse G sind die Calciumlinien *H* und *K* und das Band *G* die auffallendsten Absorptionen des Spektrums. In der Klasse K sind die Wasserstofflinien völlig zurückgetreten. Die Absorptionslinie *g* des neutralen Calciums hat an Stärke zugenommen; im übrigen bleiben die Linien des einfach ionisierten Calciums und die Gruppe bei *G* die intensivsten Linien im Spektrum. Vom Spektraltypus K 5 ab sind bereits Absorptionsbanden mit scharfen Kanten am kurzwelligen Ende des Spektrums sichtbar; sie gehören wahrscheinlich Verbindungen des Titans, namentlich dem Titanoxyd an. In der Spektralklasse M treten die Banden stärker hervor. Die Absorptionslinien des neutralen und des ionisierten Calciums sind noch sehr auffallend, während sonst im allgemeinen die Intensität der metallischen Linien abgenommen hat. Bei einer besonderen Gruppe von M-Sternen, deren Helligkeit stark veränderlich ist treten die Wasserstofflinien in Emission auf.

Die O-Sterne zeigen deutliche Übergänge zur Spektralklasse B, weshalb man sie auch an die Spitze der Spektraleinteilung gesetzt hat. In

der O-Klasse dominieren die Linien des ionisierten Heliums. Mit fortschreitendem Spektraltypus nimmt ihre Intensität ab; an ihre Stelle treten die Linien des neutralen Heliums. H. H. Plaskett bezeichnet die Spektralklasse, in der die Linien des ionisierten Heliums ihr Maximum erreichen, mit O 5; O-Sterne von früherem Spektraltypus als O 5 sind uns bisher nicht bekannt. Besonders charakteristisch für die Spektralklasse O sind die ruhenden und scharfen Calciumlinien. Einzelne Spektren zeigen breite, helle Bänder (darunter λ 4633 und 4688 Å); während das letztere dem ionisierten Helium angehört, ist der Ursprung von λ 4633 Å noch unbekannt. Zuweilen sind auch die Linien der Balmer- und Pickeringserie hell.

Die Spektraleinteilung von Miss Cannon war ursprünglich rein formaler Natur; sie vertrat gewissermaßen die ausführliche Beschreibung der einzelnen Sternspektren und war deshalb für Katalogisierungszwecke besonders geeignet. Die auf der Atomtheorie von Niels Bohr aufgebaute, von Megh Nad Saha begründete und von Darwin, Fowler und Milne weiter entwickelte Theorie der Sternspektren hat uns die tiefere Bedeutung dieser empirisch gewonnenen Spektralanordnung erkennen lassen. Das Auftreten und die Stärke der Absorptionslinien hängt von der Konzentration an ionisierten oder neutralen Atomen eines Elementes ab, welche jene erzeugen. Der Prozentsatz neutraler, einfach oder mehrfach ionisierter Atome ist durch den Ionisationszustand gegeben, in welchem sich das Atom in der oberen sogenannten umkehrenden Schicht der Sternatmosphäre befindet. Temperatur und Druck (Partialdruck der freien Elektronen) in der betreffenden Schicht, sowie die Ionisationsspannung des Atoms in dem besonderen Zustand sind hierbei die bestimmenden Faktoren. Mit steigender Temperatur nimmt die Ionisierung zu, mit steigendem Druck und mit steigender Ionisationsspannung nimmt sie ab. Je größer die Ionisationsspannung ist, um so höher muß die Temperatur oder um so geringer muß der Druck sein, der zu der gleichen prozentualen Ionisierung führt. Die Dissoziationsformel der physikalischen Chemie in folgerichtiger Weise auf das vorliegende Problem angewandt, gibt die funktionale Abhängigkeit der Ionisierung des Atoms von Temperatur, Druck und Ionisationsspannung. Die Annahme von Saha für den Wert der minimalen Konzentration, bei welcher Atome des betreffenden Zustandes gerade noch beobachtbare Absorptionslinien hervorbringen, ist ziemlich willkürlich; deshalb sind die Resultate, welche er aus dem Erscheinen und Verschwinden der Absorptionslinien in der Spektralreihe der Sterne gezogen hat, in quantitativer Beziehung nicht

einwandfrei. Neuerdings haben Darwin und Fowler auf Grund statistischer Überlegungen im Sinne Boltzmanns eine Formel für die maximale Konzentration eines Atoms in neutralem oder ionisiertem Zustand abgeleitet. Das Maximum der Konzentration wird mit der maximalen Intensität der entsprechenden Absorptionslinien in der Spektralreihe der Sterne identifiziert. Bei gegebener Ionisationsspannung ergibt sich eine Beziehung zwischen Druck und Temperatur in der die Absorptionslinie erzeugenden Schicht. Fowler und Milne setzen die Temperatur in der umkehrenden Schicht der A-Sterne gleich der aus der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum gefundenen und erhalten damit für den Druck in der umkehrenden Schicht (Partialdruck der freien Elektronen) $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Atm. An und für sich liegt kein zwingender Grund vor, die Temperatur in der umkehrenden Schicht gleich derjenigen in der Photosphäre zu setzen; vielmehr sollte man für erstere eine tiefere Temperatur annehmen. Tut man es dennoch und setzt den mittleren Druck in der umkehrenden Schicht durchweg für alle Absorptionslinien und für alle Spektralklassen gleich $1.3 \cdot 10^{-4}$ Atm., so findet man merkwürdigerweise, wie die Arbeiten von Fowler, Milne und Miss Payne gezeigt haben, für die Spektralreihe der Sterne genau die gleiche Temperaturfolge, wie sie aus der Strahlung der Sterne folgt — ein Resultat, das a priori nicht zu erwarten war.

Die Temperatur der strahlenden Schicht. Das Linienspektrum eines Sternes charakterisiert den Spektraltypus; seine Farbe folgt aus der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum im Zusammenhang mit der subjektiven Farbenempfindlichkeit des menschlichen Auges. Die strahlende Schicht, welche das kontinuierliche Spektrum erzeugt, wird tiefer liegen als die Schicht, welche das Absorptionsspektrum hervorbringt. Trotz des verschiedenen Ursprungs besteht zwischen Farbe und Spektraltypus eine enge Korrelation. Die B-Sterne strahlen in weißem Licht, in der Spektralklasse G ist die Farbe bereits gelb geworden, und die M-Sterne sind rot. Die Sternfarbe ist ein Kollektivmaß für die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum und daher bestimmt durch die Temperatur der strahlenden Schicht.

Die spektralphotometrischen Messungen von Wilsing und Rosenberg geben uns für eine Reihe von Sternen die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum. Die Unstimmigkeit zwischen den von beiden Autoren abgeleiteten Temperaturskalen ist nach Untersuchungen von mir darauf zurückzuführen, daß das Plancksche Strahlungsgesetz in dem relativ weiten Spektralbereich der visuell und photographisch wirksamen

Wellenlängen nicht mehr erfüllt ist[1]). Eine Abweichung vom Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers ist a priori zu erwarten, da die Strahlung je nach ihrer spektralen Zusammensetzung aus verschieden tiefen und also verschieden heißen Schichten zu uns dringt, und da außerdem die Gesamtstrahlung ein Gemisch von Strahlung ungleich zur Gesichtslinie orientierter Teile der Sternphotosphäre ist. Es ist vielmehr auffallend, daß der Unterschied verhältnismäßig klein ist.

Die effektive Temperatur eines Sternes wird sowohl aus der Form der spektralen Energiekurve als auch aus der Strahlung relativ weiter, mehr oder minder scharf begrenzter Spektralbereiche abgeleitet. Da beide Methoden nicht zu der gleichen Temperaturskale führen, erweist es sich als notwendig, zwei neue Temperaturbegriffe in die astronomische Nomenklatur einzuführen. Die Farbtemperatur eines Sternes bezieht sich auf den Verlauf der Energiekurve in einem bestimmten Spektralbereich und entspricht der Temperatur eines schwarzen Strahlers, welcher in diesem Bereich die gleiche Intensitätsverteilung zeigt wie der Stern. Die Strahlungstemperatur bezieht sich auf die Intensität der vom Stern zu uns gelangenden Strahlung und entspricht der Temperatur eines schwarzen Strahlers, welcher die gleiche Flächenhelligkeit gibt. Je nach der Art der spektralen Zusammensetzung unterscheidet man die Strahlungstemperatur der bolometrischen, visuellen, photographischen oder auch der photoelektrischen Helligkeit. Die Farbtemperatur hat an und für sich nur eine rein fiktive Bedeutung. Will man den Begriff der effektiven Temperatur beibehalten, so wird man ihn sinngemäß auf die Strahlungstemperatur übertragen. Würde die Energieverteilung im Spektrum der Sterne genau derjenigen des schwarzen Strahlers entsprechen, so müßte die Farbtemperatur gleich der Strahlungstemperatur sein.

Nach eigenen Untersuchungen befriedigen innerhalb des visuell wirksamen Wellenlängenbereiches, d. i. von λ 450 bis 642 mμ, die spektralphotometrischen Messungen von Wilsing und Rosenberg das Planck'sche Strahlungsgesetz. Auf den Verlauf der Energiekurve in diesem Spektralbereich bezieht sich im besonderen mein Begriff der Farbtemperatur. Das bis jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial hat zwar mehr oder minder genaue Werte für die Farbtemperatur der Sterne geliefert; von ihrer Strahlungstemperatur wissen wir aber leider noch recht wenig. Nur die Sonne macht eine rühmliche Ausnahme; aus der Solarkonstante folgt die Strahlungstemperatur der bolometrischen Helligkeit zu 5740°, während

[1]) Vgl. A. Beer, Über spektralphotometrische Untersuchungen. Die Naturwissenschaften **12**, 699, 1924.

die Farbtemperatur nach meiner Rechnung 6650° beträgt. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, daß im sichtbaren Wellenlängenbereich die Sonnenenergiekurve wesentlich steiler verläuft, als der Strahlungstemperatur entspricht, da die sichtbare Sonnenstrahlung aus relativ tiefen und heißen Schichten kommt. Inwieweit Abweichungen der Strahlungstemperatur von der Farbtemperatur auch bei den Sternen vorhanden und wie groß sie bei den einzelnen Spektraltypen sind, darüber läßt sich heute noch wenig sagen. Sicherlich hat die mit fortschreitendem Spektraltypus zunehmende Depression der Energiekurve im Ultraviolett, deren Ursache sowohl eine allgemeine als auch eine selektive Absorption sein kann, eine kleinere Strahlungstemperatur der photographischen Helligkeit zur Folge [1]). Aber auch die Strahlungstemperatur der visuellen Helligkeit wird man wenigstens für die mittleren und späten Spektraltypen niedriger anzusetzen haben als die zugehörige Farbtemperatur [2]). Der Verlauf der Sonnenenergiekurve im sichtbaren Wellenlängenbereich zeigt nämlich, daß die spektralen Intensitätswerte nicht mit der relativ hohen Farbtemperatur in Einklang stehen. Die bolometrischen und thermoelektrischen Messungen der Gesamtstrahlung sprechen dafür, daß auch bei den Sternen die Strahlungstemperatur der bolometrischen Helligkeit niedriger ist als die Farbtemperatur [1]). Ein sicheres Urteil in dieser Frage wird man erst dann fällen können, wenn bolometrische oder thermoelektrische Messungen der Gesamtstrahlung mit spektralphotometrischen vereinigt werden. Nach meiner Meinung ist das bis heute vorliegende Beobachtungsmaterial noch nicht genau genug, um schon jetzt zu dieser Frage Stellung zu nehmen [3]).

[1]) Veröffentlichungen der Universitäts-Sternwarte zu Berlin-Babelsberg, Bd. 5, Heft 1.

[2]) Die in meinen früheren Abhandlungen aufgestellte These, daß die Strahlungstemperatur der visuellen Helligkeit gleich der Farbtemperatur ist, gilt nicht streng. Da es sich aber in diesen Untersuchungen zumeist um eine relative Betrachtungsweise handelt — Unterschied zwischen photographischer und visueller Helligkeit —, so wird meine frühere Annahme nur von unwesentlichem Einfluß auf das Resultat sein.

[3]) Es ist unbedingt notwendig, daß mit der eigentlichen Aufgabe, der Bestimmung der Strahlungstemperatur, eine genaue Extinktionsuntersuchung verbunden wird, wie es bei der Sonnenstrahlung als selbstverständlich gilt. Der Fortschritt, welcher mit der Arbeit Abbots über die Anwendung der spektralbolometrischen Methode auf die Sterne erreicht ist (Astrophys. Journ. **60**, 87. 1924), berechtigt zu den schönsten Hoffnungen. Doch ist nach meiner Meinung der Spielraum in der Größe der Reduktionsfaktoren von der scheinbaren auf die wahre Energiekurve — 1400 bei λ 437 mμ und 25 bei λ 1750 mμ — zu groß, als daß man den Einzelresultaten Abbots schon eine entscheidende Bedeutung in dieser Frage zusprechen kann.

Die rechnerischen Resultate meiner Untersuchungen über die kontinuierliche Strahlung der Sterne[1]) geben, wie bereits erwähnt wurde, die gleiche Temperaturfolge, wie sie Fowler, Milne und Miss Payne aus den Absorptionsspektren auf Grund theoretischer Überlegungen gefolgert hatten. An und für sich wird die Temperatur und damit auch der Druck in der umkehrenden Schicht niedriger sein als in der photosphärischen. Der Druck von $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Atm. war so bestimmt, daß sich für die A-Sterne die aus der photosphärischen Strahlung erhaltene Temperatur ergab. Wenn auch von vornherein nicht anzunehmen ist, daß der Partialdruck der freien Elektronen in der umkehrenden Schicht für alle Spektraltypen der gleiche ist, so war doch das Resultat bemerkenswert, daß konstanter Druck die gleiche Temperaturskale für die umkehrende wie für die photosphärische Schicht zur Folge hat.

Mit den photographischen Farbenindizes von King, den lichtelektrischen Farbenindizes von Bottlinger und den Farbenäquivalenten von Hertzsprung habe ich die Farbtemperaturen von 134 Sternen bestimmt, die bei ähnlichen Untersuchungen als Grundlage dienen können[2]). Es wird jedoch wünschenswert sein, die durch meinen Katalog festgelegte Temperaturskale mit verfeinerten Meß- und Reduktionsmethoden auf ihre Genauigkeit hin zu prüfen. Die Korrelation zwischen Farbtemperatur und Spektraltypus ist nach meiner Arbeit eine sehr enge; bei der graphischen Darstellung der reziproken Temperatur, d. i. c/T (die universelle Konstante $c = 14350\,\mu\text{grad}$) als Funktion des Spektraltypus findet man eine nur geringe Streuung in den Einzelwerten, die sich noch dadurch erklären läßt, daß der Spektraltypus nicht mit der dem c/T-Wert entsprechenden Genauigkeit bestimmt ist. Aus der Reihe fallen heraus die c-Sterne, das sind Übergiganten mit einer wesentlich tieferen Temperatur, als dem normalen Riesenstadium entspricht, und die Zwergsterne mit einer höheren Temperatur. Bemerkenswert ist die tiefere Farbtönung der Perseus-Sterne; vielleicht ist hier ein vorgelagerter dunkler Nebel die Ursache und demgemäß die tiefere Temperatur nur eine scheinbare.

Daß die Annahme eines konstanten Elektronendruckes in der umkehrenden Schicht der Sterne zu Schlußfolgerungen führt, welche der Beobachtung direkt widersprechen, zeigt das unterschiedliche Verhalten der Riesen- und Zwergsterne hinsichtlich Temperatur und Spektraltypus. Bei den Riesensternen sind die Funkenlinien, d. h. die Linien hohen

[1]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung über die Strahlung der Sterne in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften", Bd. III.

[2]) Astronomische Nachrichten **223**, Nr. 5335, 1924.

Ionisationsgrades, stärker entwickelt als bei den Zwergsternen des gleichen Spektraltypus. Von vornherein sollte man wegen der niedrigeren Temperatur der Riesen das Gegenteil erwarten. Der Widerspruch klärt sich dahin auf, daß wegen ihres verschiedenen inneren Aufbaues der Druck in der umkehrenden Schicht der Riesensterne kleiner ist als in derjenigen der Zwerge. Die Bedingungen für die Ionisation der Atome liegen bei den Riesensternen günstiger als bei den Zwergen, d. h. bei gleicher Temperatur ist das Spektrum der Riesensterne einem früheren Spektraltypus zuzuordnen.

Die Skale der Spektralklassen läuft für die frühen und mittleren Typen nahezu linear mit der Temperaturskale; für die späten von K 0 ab ist dies nicht mehr der Fall. Es scheint vorteilhafter zu sein, die Eigenschaften der Sterne nicht, wie man es früher tat, nach dem Spektraltypus zu klassifizieren, sondern nach ihrer Temperatur bzw. nach dem c/T-Wert.

Die in den Astronomischen Nachrichten Nr. 5335, Tabelle X, mitgeteilten Durchschnittswerte der Temperatur gelten für normale Riesen. Für die Zwergreihe haben Seares und Hertzsprung Temperaturen gegeben, welche sich an die ursprüngliche Wilsingsche Temperaturskale anlehnen. Mit den lichtelektrischen Farbenindizes von Bottlinger habe ich Temperaturen für die Zwergsterne in meiner Skale bestimmt. Der Vergleich der c/T-Werte von Seares und Hertzsprung — reduziert auf meine Skale — mit den von mir abgeleiteten (vgl. Tabelle 1) zeigt eine noch wenig befriedigende Übereinstimmung. Das vorhandene Material an Farbenindizes ist zu gering, um die Temperaturen der Zwergsterne ebenso sicher anzugeben wie die der normalen Riesen.

Tabelle 1.

Spektrum	F 5	G 0	G 5	K 0	K 5	M 0
Seares	2,04	2,18	2,30	2,64	3,20	4,03
Hertzsprung .	2,18	2,39	2,47	2,80	—	—
Bottlinger . .	2,06	2,27	2,50	2,73	3,39	3,79

Die graphische Darstellung des c/T-Wertes als Funktion des Spektraltypus zeigt den bekannten Verlauf (Fig. 1); der Riesenast löst sich bei F 5 vom Zwergast ab. In der Spalte mit dem Kopf T der Tabelle 2 stehen die Farbtemperaturen der Riesen- und Zwergsterne; als mittlere Temperatur der O-Sterne habe ich 28700° angenommen ($c/T = 0{,}50$).

Tabelle 2.

Spektrum	T Grad	$M_{vis.}$ m	$M_{bol.}$ m	M m	R cm	l Erg	$\varepsilon \cdot \varrho_m$	$\mathfrak{M}$ g	$\bar{g}$ $\frac{cm}{sec^2}$
O	28700	— 4,00	— 6,45	—29,27	$71{,}1 \cdot 10^{10}$	$38{,}8 \cdot 10^{12}$	162	$7{,}38 \cdot 10^{34}$	$9{,}70 \cdot 10^{3}$
B 0	21400	— 1,30	— 2,92	—28,82	$24{,}1 \cdot 10^{10}$	$83{,}2 \cdot 10^{11}$	105	$1{,}54 \cdot 10^{34}$	$1{,}77 \cdot 10^{4}$
B 5	15800	— 0,05	— 1,03	—28,18	$18{,}4 \cdot 10^{10}$	$18{,}6 \cdot 10^{11}$	30,2	$8{,}28 \cdot 10^{33}$	$1{,}63 \cdot 10^{4}$
A 0	11800	+ 0,90	+ 0,47	—27,41	$17{,}0 \cdot 10^{10}$	$53{,}7 \cdot 10^{10}$	9,55	$5{,}47 \cdot 10^{33}$	$1{,}26 \cdot 10^{4}$
A 5	9300	+ 1,80	+ 1,66	—26,70	$15{,}6 \cdot 10^{10}$	$28{,}8 \cdot 10^{10}$	5,50	$4{,}15 \cdot 10^{33}$	$1{,}13 \cdot 10^{4}$
F 0	7760	+ 2,65	+ 2,67	—26,06	$14{,}3 \cdot 10^{10}$	$16{,}6 \cdot 10^{10}$	3,47	$3{,}22 \cdot 10^{33}$	$1{,}05 \cdot 10^{4}$
F 5	6970	+ 3,55	+ 3,58	—25,64	$11{,}5 \cdot 10^{10}$	$11{,}2 \cdot 10^{10}$	2,95	$2{,}68 \cdot 10^{33}$	$1{,}35 \cdot 10^{4}$
G 0	6320	+ 4,50	+ 4,50	—25,22	$90{,}8 \cdot 10^{9}$	$79{,}4 \cdot 10^{9}$	2,63	$2{,}13 \cdot 10^{33}$	$1{,}72 \cdot 10^{4}$
G 5	5740	+ 5,35	+ 5,30	—24,76	$76{,}2 \cdot 10^{9}$	$57{,}5 \cdot 10^{9}$	2,29	$1{,}81 \cdot 10^{33}$	$2{,}07 \cdot 10^{4}$
K 0	5260	+ 6,35	+ 6,22	—24,30	$59{,}7 \cdot 10^{9}$	$41{,}7 \cdot 10^{9}$	2,09	$1{,}51 \cdot 10^{33}$	$2{,}81 \cdot 10^{4}$
K 5	4230	+ 9,00	+ 8,47	—22,98	$33{,}0 \cdot 10^{9}$	$17{,}8 \cdot 10^{9}$	1,62	$9{,}51 \cdot 10^{32}$	$5{,}82 \cdot 10^{4}$
M 0	3790	+11,00	+10,15	—22,18	$19{,}2 \cdot 10^{9}$	$11{,}7 \cdot 10^{9}$	1,82	$6{,}89 \cdot 10^{32}$	$1{,}24 \cdot 10^{5}$
									Riesen
G 5	4980	+ 0,25	+ 0,03	—24,00	$11{,}5 \cdot 10^{11}$	$33{,}9 \cdot 10^{9}$	$8{,}91 \cdot 10^{-2}$	$7{,}91 \cdot 10^{33}$	$3{,}99 \cdot 10^{2}$
K 0	4570	+ 1,55	+ 1,18	—23,44	$82{,}4 \cdot 10^{10}$	$23{,}4 \cdot 10^{9}$	$8{,}51 \cdot 10^{-2}$	$5{,}60 \cdot 10^{33}$	$5{,}48 \cdot 10^{2}$
K 5	3620	+ 0,75	— 0,27	—21,85	$25{,}5 \cdot 10^{11}$	$97{,}7 \cdot 10^{8}$	$1{,}15 \cdot 10^{-2}$	$9{,}95 \cdot 10^{33}$	$1{,}02 \cdot 10^{3}$
M 0	3520	+ 0,55	— 0,59	—21,61	$31{,}3 \cdot 10^{11}$	$85{,}1 \cdot 10^{8}$	$8{,}13 \cdot 10^{-3}$	$1{,}12 \cdot 10^{34}$	$7{,}57 \cdot 10^{1}$

Die absolute Helligkeit. Die Helligkeitsskale der Astronomie fußt auf dem Zusammenhang zwischen der objektiven Lichtintensität und der subjektiven Empfindungsstärke des menschlichen Auges. Nach dem Fechnerschen Gesetz empfindet das Auge eine Zunahme der Helligkeit in arithmetischer Progression, wenn die objektive Steigerung der Lichtintensität geometrisch fortschreitet. Die Beziehung zwischen der scheinbaren Helligkeit eines Sternes, d. i. seine Größe m, und der objektiven Lichtintensität J ist durch die Beziehung:

$$m = -2{,}5 \log J + C \qquad (1)$$

gegeben. Der Nullpunk der Größenskale ist willkürlich; man hat ihn empirisch in bestimmter Weise festgelegt.

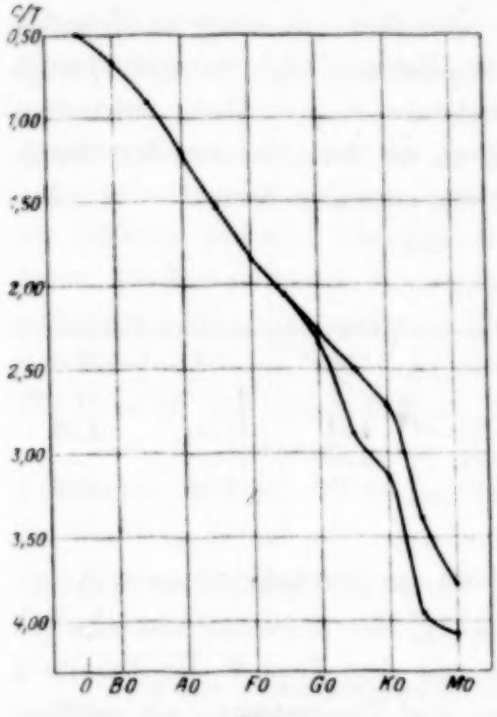


Fig. 1.
Temperatur und Spektraltypus.

Wenn die Entfernung eines Sternes oder seine Parallaxe bekannt ist, läßt sich die beobachtete scheinbare Helligkeit auf die gleiche, der

Zwergsterne.

$\varrho_m \frac{g}{cm^3}$	$\varepsilon \frac{Erg}{g\,sec}$	$\log(1-\beta)$	$k \frac{cm^2}{g}$	$\log k\sqrt{\varepsilon}$	$\log K.\beta.T^{-1/2}$	T_c	$\log\beta^{1/2}T_c^{-1/4}$	$\log K$
$4{,}9\,.\,10^{-2}$	$3{,}3\,.\,10^{3}$	9,836	5,2	2,48	23,07	$47\,.\,10^{6}$	0,83 — 3	27,41
$2{,}6\,.\,10^{-1}$	$4{,}0\,.\,10^{2}$	9,628	$2{,}7\,.\,10^{1}$	2,73	23,57	$56\,.\,10^{6}$	0,94 — 3	27,69
$3{,}2\,.\,10^{-1}$	$9{,}6\,.\,10^{1}$	9,458	$7{,}6\,.\,10^{1}$	2,87	23,85	$49\,.\,10^{6}$	0,00 — 2	27,85
$2{,}7\,.\,10^{-1}$	$3{,}6\,.\,10^{1}$	9,301	$1{,}4\,.\,10^{2}$	2,93	23,97	$39\,.\,10^{6}$	0,05 — 2	27,86
$2{,}6\,.\,10^{-1}$	$2{,}1\,.\,10^{1}$	9,170	$1{,}7\,.\,10^{2}$	2,90	23,91	$34\,.\,10^{6}$	0,08 — 2	27,74
$2{,}7\,.\,10^{-1}$	$1{,}3\,.\,10^{1}$	9,029	$2{,}0\,.\,10^{2}$	2,87	23,85	$30\,.\,10^{6}$	0,11 — 2	27,64
$4{,}2\,.\,10^{-1}$	6,9	8,914	$3{,}0\,.\,10^{2}$	2,89	23,89	$32\,.\,10^{6}$	0,11 — 2	27,68
$6{,}8\,.\,10^{-1}$	3,9	8,771	$3{,}8\,.\,10^{2}$	2,88	23,87	$33\,.\,10^{6}$	0,11 — 2	27,66
$9{,}8\,.\,10^{-1}$	2,3	8,653	$4{,}8\,.\,10^{2}$	2,86	23,83	$34\,.\,10^{6}$	0,11 — 2	27,61
1,7	1,2	8,519	$6{,}8\,.\,10^{2}$	2,87	23,85	$36\,.\,10^{6}$	0,10 — 2	27,65
6,3	$2{,}6\,.\,10^{-1}$	8,146	$1{,}4\,.\,10^{3}$	2,84	23,79	$43\,.\,10^{6}$	0,09 — 2	27,61
$2{,}3\,.\,10^{1}$	$7{,}9\,.\,10^{-2}$	7,875	$2{,}4\,.\,10^{3}$	2,83	23,77	$54\,.\,10^{6}$	0,07 — 2	27,64
sterne.								
$1{,}2\,.\,10^{-3}$	$7{,}1\,.\,10^{1}$	9,441	$9{,}8\,.\,10^{1}$	2,91	23,93	$74\,.\,10^{5}$	0,21 — 2	27,51
$2{,}4\,.\,10^{-3}$	$3{,}6\,.\,10^{1}$	9,310	$1{,}4\,.\,10^{2}$	2,94	23,99	$79\,.\,10^{5}$	0,22 — 2	27,54
$1{,}4\,.\,10^{-4}$	$7{,}9\,.\,10^{1}$	9,516	$1{,}0\,.\,10^{2}$	2,97	24,05	$39\,.\,10^{5}$	0,27 — 2	27,52
$8{,}7\,.\,10^{-5}$	$9{,}3\,.\,10^{1}$	9,544	$9{,}3\,.\,10^{1}$	2,95	24,01	$34\,.\,10^{5}$	0,27 — 2	27,46

Parallaxe 0,1″ entsprechende Entfernung, welche das Licht in 32,6 Jahren zurücklegt, reduzieren. Die so erhaltene absolute Helligkeit liefert zwar bei Sternen der gleichen Temperaturklasse ein vergleichbares relatives Maß für die von den Sternen ausgesandte Strahlung, nicht aber bei Sternen ungleicher Temperatur. Die selektive Empfindlichkeit des menschlichen Auges bildet hierbei den störenden Faktor; von Eddington und von mir sind Tabellen gegeben, um diesen Einfluß zu berücksichtigen. Das Ideal bleibt jedoch die Messung der Totalstrahlung in absoluten Maßeinheiten nach radiometrischen, bolometrischen oder thermoelektrischen Methoden.

Zwischen der absoluten Helligkeit und dem Spektraltypus bzw. der Temperaturklasse besteht ein enger Zusammenhang. Nach dem Russelldiagramm — graphische Darstellung der absoluten Helligkeit als Funktion des Spektraltypus (Fig. 2) — gruppieren sich die Sterne in einem nahezu horizontalen und in einem geneigten Streifen. Der letztere entspricht dem Zwergstadium, der erstere dem Riesenstadium der Sterne; beide Streifen treffen sich bei dem Spektraltypus F. Genau läßt sich die Lage des Abzweigungspunktes nicht angeben. Die Streuung in den Einzelwerten der absoluten Helligkeit ist für jede Spektralklasse verschieden groß und teilweise wie bei den frühen Spektraltypen recht beträchtlich. Sie ist entweder wirklich vorhanden, bedingt durch die verschiedene Größe der Massen der Sterne, oder sie ist uns nur durch die fehlerhaften

Parallaxen vorgetäuscht. Immerhin lassen sich deutlich ausgeprägte Häufigkeitsstellen oder mehr und minder sichere Mittelwerte für die absoluten Helligkeiten der Sterne auf dem Riesen- und Zwergast angeben. Wenn van Rhijn das Vorhandensein eines Unterschiedes von Riesen und Zwergen bestreitet[1]) und relativ wenige Zwischengliedern zuläßt, so kann man die Trennung in Riesen und Zwerge noch nicht als verfehlt ansehen; denn deren Existenz schließt nicht aus, daß sich Zwischentypen, wenn auch in geringer Anzahl, unter den Sternen finden.

Für den Zwergast sind die absoluten Helligkeiten der ersten Reihe von Tabelle 3 einer Arbeit von Seares über die Massen und Dichten der Sterne entnommen[2]). Diese Helligkeiten fußen auf den Säkularparallaxen von Kapteyn und auf den spektroskopischen Parallaxen von Adams und seinen Mitarbeitern.

Tabelle 3.

Spektrum . . .	B0 m	B5 m	A0 m	A5 m	F0 m	F5 m	G0 m	G5 m	K0 m	K5 m	M0 m
M (Seares)	−1,60	−0,20	+0,70	+1,50	+2,40	+3,32	+4,35	+5,20	+5,90	+7,10	+ 9,80
M (Haas) .	—	—	+0,85	+1,85	+2,65	+3,55	+4,45	+5,35	+6,35	+9,00	+11,00
JM	—	—	+0,15	+0,35	+0,25	+0,23	+0,10	+0,15	+0,45	+1,90	+ 1,20
M	−1,30	−0,05	+0,90	+1,80	+2,65	+3,55	+4,50	+5,35	+6,35	+9,00	+11,00

Neuerdings hat Haas eine wertvolle Zusammenstellung von trigonometrisch bestimmten Parallaxen gegeben, die nach unserer heutigen Kenntnis einigermaßen gesichert sind[3]). Die Sterne mit bekanntem Spektrum teilt Haas je nach der Genauigkeit der Parallaxe in drei Gruppen. In der Gruppe I, deren Parallaxen dem höchsten Genauigkeitsgrad entsprechen, beträgt die Streuung in der absoluten Helligkeit für eine bestimmte Spektralklasse wenig mehr als eine Größenklasse; für die späten Spektraltypen K0 bis M0 ist sie beträchtlich größer. Die oben ausgesprochene Vermutung, daß teilweise die Streuung in dem Russelldiagramm auf die Unsicherheit der Parallaxen von Adams und Kapteyn zurückzuführen ist, trifft hiernach anscheinend zu. Die Gruppe II gibt eine stärkere Streuung in der absoluten Helligkeit; in der Gruppe III ist der Streifen, in welchen die Sterne des Zwergastes fallen, noch breiter.

---

[1]) P. J. van Rhijn, Die Verteilung der Leuchtkräfte der Sterne, besonders des M-Typus. Seeliger-Festschrift. Berlin, J. Springer, 1924.

[2]) Astrophys. Journ. **55**, 165, 1922; vgl. Referat in der Zeitschrift „Naturwissenschaften“ **10**, 1085, 1922.

[3]) Veröffentl. der Universitäts-Sternwarte zu Berlin-Babelsberg, Bd. 3, Heft 3.

Die zweite Reihe der Tabelle 3 enthält für die einzelnen Spektralklassen die nach den Diagrammen von Haas geschätzten mittleren absoluten Helligkeiten der Zwergreihe. Die Übereinstimmung zwischen den Angaben von Seares und Haas ist — wenn man von den späten Spektral-

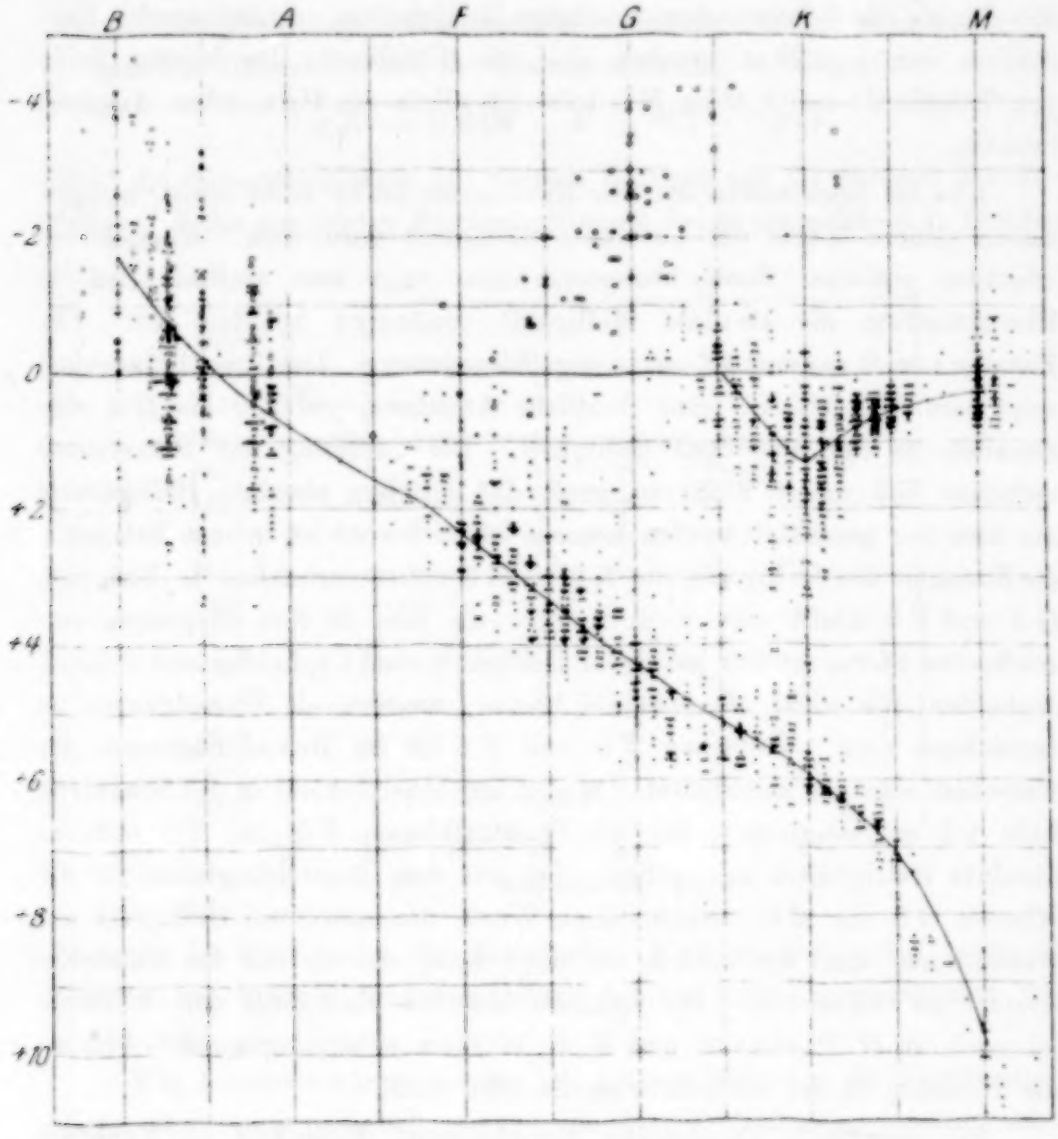


Fig. 2.

Russell-Diagramm: Verteilung von 2100 Sternen nach Spektraltypus (Abszisse) und absoluter Helligkeit (Ordinate). Die Punkte und Kreise entsprechen den einzelnen Sternindividuen. Die B-Sterne umfassen die Orion- (Kreise) und die Scorpius Centaurus-Gruppe (Punkte), für die Kapteyn säkulare Parallaxen berechnet hat. Die absoluten Helligkeiten der übrigen Sterne sind von Adams und seinen Mitarbeitern auf spektroskopischem Wege bestimmt. Die Kreise bei den Spektraltypen A bis M bezeichnen Cepheiden und Pseudocepheiden (aus Annual Report of the director of the Mount Wilson Observatory 1921, Seite 270).

typen absieht, bei denen die Einzelwerte der absoluten Helligkeit verhältnismäßig stark gestreut sind — befriedigend. Gleichzeitig erkennt man, daß die absoluten Helligkeiten, welche auf den spektroskopischen Parallaxen fußen, durchschnittlich um 0,25 m kleiner sind als die Haasschen Werte, welche aus trigonometrischen Parallaxen berechnet sind. Mit der an die Searesschen absoluten Helligkeiten anzubringenden Korrektion von + 0,25 m ergeben sich die Mittelwerte der letzten Reihe von Tabelle 3; von K 0 bis M 0 habe ich allein die Haasschen Angaben benutzt.

Für die Spektralklassen des Riesenastes ist es nicht leicht, einigermaßen sichere Werte der absoluten Helligkeit anzugeben. Mangels bestimmter positiver Beobachtungsergebnisse sagt man vielfach, daß im Riesenstadium die absolute Helligkeit annähernd konstant ist. Der Katalog von Haas enthält nur wenige Riesensterne. Das Russelldiagramm zeigt von M 0 bis K 0 eine deutliche Abnahme, von K 0 bis G 5 eine Zunahme in der absoluten Helligkeit. Die Streuung der Einzelwerte zwischen G 7 und K 2 ist so groß, daß mittlere absolute Helligkeiten nur unsicher geschätzt werden können. Gleichwohl ist meines Erachtens die Zunahme der Helligkeit von K 0 bis G 5 sicher vorhanden [1]). Zwischen G 5 und F 5 klafft eine weite Lücke; die hier in dem Diagramm verzeichneten Sterne großer absoluter Helligkeit sind Cepheiden und Pseudocepheiden, die nicht als normale Riesen, sondern als Übergiganten zu bezeichnen sind. Zwischen F 0 und F 5 ist im Russelldiagramm der Riesenast schwach angedeutet. Wegen der Unsicherheit in der Schätzung habe ich es unterlassen, für die Spektralklassen F 5 und G 0 mittlere absolute Helligkeiten anzugeben. Die aus dem Russelldiagramm für die Klassen G 5 bis M 0 entnommenen Werte der absoluten Helligkeit der Riesensterne sind um 0,25 m zu vergrößern, um sie auf das Haassche System zu reduzieren. Die mittlere absolute Helligkeit der O-Sterne ist nach H. H. Plaskett und R. E. Wilson schätzungsweise — 4,0 m; die Streuung in den Einzelwerten ist sehr groß.

Die graphische Darstellung der absoluten Helligkeit als Funktion des c/T-Wertes ergibt für die Sterne des Zwergastes, bei denen $c/T > 1{,}0$ ist, einen annähernd geradlinigen Verlauf; für $c/T < 1{,}0$ nimmt die absolute Helligkeit mit abnehmendem c/T schnell zu (Fig. 3).

[1]) Im Entwicklungsgang der Sterne unseres engeren Systems kommt dem Spektraltypus K 0 die Bedeutung eines kritischen Punktes zu, indem sich von hier aus der Übergang zu den Cepheiden und Pseudocepheiden vorbereitet.

Der Radius der Sterne. Der Radius R eines Sternes berechnet sich aus der Gleichung:

$$\pi R^2 I = J, \tag{2}$$

wo J die gesamte von der Oberfläche des Sternes zu uns gelangende Strahlung und I die durchschnittliche Flächenhelligkeit (bolometrisch, visuell oder photographisch gemessen) bedeuten. Führt man das in der Astronomie übliche System der Sterngrößen ein, so wird:

$$\log R = 0{,}2\,(\mathrm{M} - M + M_0) - 0{,}249. \tag{3}$$

M ist die Gesamthelligkeit des Sternes, bezogen auf die Einheit der Entfernung, M die zugehörige Flächenhelligkeit, beide ausgedrückt in Größen-

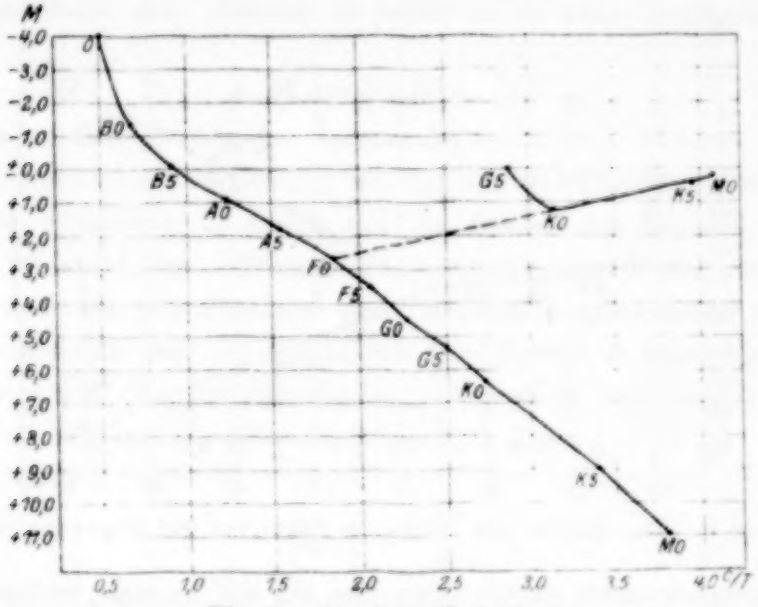


Fig. 3. Absolute Helligkeit.

klassen; die Einführung der Konstanten M_0 wird notwendig, wenn das System der Flächen- und Gesamthelligkeiten keinen gemeinsamen Nullpunkt hat.

Wie bereits erwähnt worden ist, kennen wir zwar die Farbtemperaturen der Sterne ziemlich genau; von der Strahlungstemperatur, sei es der bolometrischen, der visuellen oder der photographischen Helligkeit, wissen wir nur so viel, daß sie niedriger ist als die entsprechende Farbtemperatur. Sicherlich liegt die Strahlungstemperatur der visuellen Helligkeit zwischen der Farbtemperatur und der Strahlungstemperatur der bolometrischen Helligkeit, eine Ansicht, die durch die Untersuchungen von Lundblad bestätigt wird, nach denen die sichtbare Strahlung der Sonne aus tieferen und daher heißeren Schichten zu uns dringt als die

ultraviolette und ultrarote[1]). Mangels jeder Kenntnis setzen wir die Strahlungstemperatur der visuellen Helligkeit gleich der Farbtemperatur. Der Fehler, den wir auf diese Weise begehen, läßt sich schwer abschätzen; auch wird er für die einzelnen Spektralklassen verschieden groß sein. Da der Radius der Sterne durch den Sonnenradius ausgedrückt wird, so ist in Anbetracht dieser relativen Betrachtungsweise zu erwarten, daß für die mittleren Spektraltypen der Einfluß der nichtschwarzen Strahlung von geringer Bedeutung ist.

Die visuelle Flächenhelligkeit M als Funktion der Farbtemperatur ist von mir durch Rechnung bestimmt[2]); an die absoluten visuellen Helligkeiten, welche sich auf das Harvardsystem beziehen, sind noch

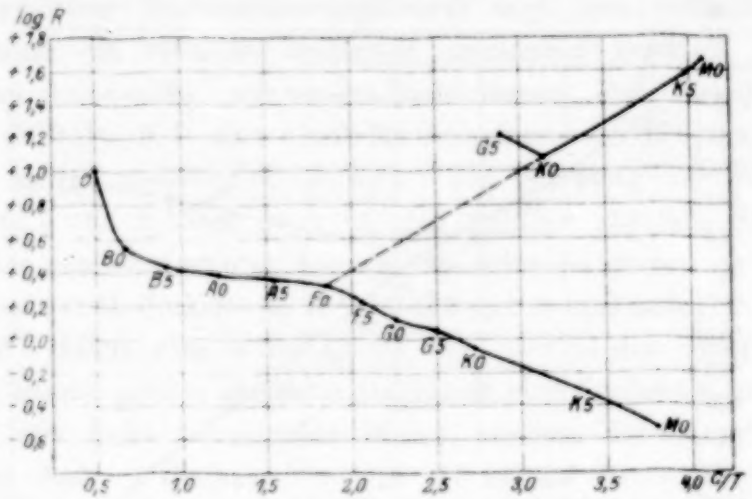


Fig. 4. Der Radius der Sterne in Einheiten des Sonnenradius.

kleine Verbesserungen anzubringen, um sie mit meinem rechnerisch festgelegten System der visuellen Flächenhelligkeiten in Einklang zu bringen[3]). M_0 wird aus den Konstanten der Sonne: $c/T = 2{,}16$; $M = -25{,}44$ m; $M = 4{,}88$ m bestimmt. Der Sonnenradius, ausgedrückt in absoluten Maßeinheiten gleich $6{,}955 \cdot 10^{10}$ cm, ist zur Einheit gewählt. Damit wird Gleichung (3):

$$\log R = 0{,}2\,(M - M) + 6{,}064. \qquad (4)$$

Die graphische Darstellung von $\log R$ als Funktion von c/T zeigt Fig. 4[4]): Auf dem Zwergast nimmt $\log R$ von F 0 nach M 0 gleichmäßig ab.

[1]) Vgl. Referat in Naturwissenschaften **12**, 334, 1924.

[2]) Veröffentl. der Universitäts-Sternwarte zu Berlin-Babelsberg, Bd. 5, Heft 1, Tabelle 6.

[3]) Ebenda, Tabelle 7.

[4]) Vgl. K. F. Böttlinger, Die Durchmesser der Fixsterne. Seeliger-Festschrift. Berlin, J. Springer, 1924.

Zwischen B 5 und F 0 ändert sich $\log R$ nur wenig; dagegen nimmt es von B 5 nach O stark zu. Der Sonnenradius ($\log R = 0$) entspricht einem späteren Spektraltypus als G 0, nämlich G 7. Die Sonne hat eine kleinere absolute Helligkeit als die Zwergsterne ihres Spektraltypus im Durchschnitt besitzen (4,85 m gegen 4,50 m); die Farbtemperatur der Sonne ist dagegen größer als die der Sterne des Spektraltypus G 0 (6650° gegen 6320°). Auf dem Riesenast nimmt $\log R$ von M 0 bis K 0 ab.

Das Strahlungsvermögen der Sterne und die Energiequellen. In der Eddingtonschen Theorie des Strahlungsgleichgewichtes spielen die im Innern der Sterne vorhandenen Energiequellen eine wichtige Rolle. Ist ε die pro Gramm Materie erzeugte Strahlungsmenge und $\mathfrak{M}$ die Masse des Sternes, so wird die gesamte im Stern erzeugte Energie:

$$\varepsilon \cdot \mathfrak{M} = \tfrac{4}{3} \pi R^3 \varrho_m \cdot \varepsilon, \tag{5}$$

wo ϱ_m die mittlere Dichte des Sternes ist.

Bei Strahlungsgleichgewicht ist die aus der Oberfläche des Sternes austretende Strahlung L gleich der im Innern des Sternes erzeugten Energie. Wenn l das effektive Strahlungsvermögen des Sternes bezeichnet, d. i. die pro Flächen- und Zeiteinheit austretende Strahlung, so ist die gesamte aus der Kugel mit dem Radius R austretende Strahlung $L = 4 \pi R^2 . l$. Im Strahlungsgleichgewicht muß sein:

$$L = 4 \pi R^2 . l = \varepsilon . \mathfrak{M} = \tfrac{4}{3} \pi R^3 . \varrho_m . \varepsilon \tag{6}$$

oder

$$\varrho_m . \varepsilon = \frac{3 l}{R} . \tag{7}$$

$\varrho_m . \varepsilon$ ist die pro Volumeneinheit erzeugte Energie. Das effektive Strahlungsvermögen l ist durch das Stefansche Gesetz bestimmt, vorausgesetzt, daß die bolometrische Strahlungstemperatur bekannt ist. Wie bereits oben erwähnt wurde, geht aus den bolometrischen und thermoelektrischen Messungen der Gesamtstrahlung der Sterne hervor, daß die Strahlungstemperatur der bolometrischen Helligkeit für die mittleren und späten Spektraltypen kleiner ist als die zugehörige Farbtemperatur. Wie groß der Unterschied ist, darüber geben die bisherigen Beobachtungen noch keine sicheren Anhaltspunkte. Nun besitzen im allgemeinen die zentralen Teile der Sternoberfläche eine höhere Strahlungstemperatur als die Randzonen. Beobachtet wird die von der gesamten Sternoberfläche zu uns dringende Strahlung; das effektive Strahlungsvermögen hingegen entspricht der Strahlungstemperatur des zentralen Teiles. Es findet auf diese Weise ein Ausgleich in dem Sinne statt, daß sich die für die

Theorie wichtige Strahlungstemperatur der Farbtemperatur nähert. In welchem Ausmaß dies stattfindet, läßt sich nicht von vornherein übersehen, da wir, abgesehen von der Sonne, die Randverdunkelung in den einzelnen Wellenlängen für Sterne der verschiedenen Spektralklassen nicht kennen. Vollständig wird der Ausgleich nicht sein; die bolometrische Strahlungstemperatur der Sonne, berechnet aus der gesamten zu uns gelangenden Strahlung, ist 5740°, die des zentralen Teiles ungefähr 6100°, während die Farbtemperatur 6650° beträgt.

Da zurzeit sichere Unterlagen zur Berechnung des effektiven Strahlungsvermögens fehlen, habe ich die entsprechenden Angaben der Tabelle VI der Veröffentlichungen der Universitäts-Sternwarte zu Berlin-Babelsberg, Band 5, Heft 1, übernommen; dabei ist die Depression der Energiekurve im Ultraviolett nach den spektralphotometrischen Messungen von Rosenberg berücksichtigt. Die bolometrische Strahlungstemperatur ist wahrscheinlich in diesem Fall noch zu groß; für die Sonne ist sie gleich 6350° und sollte gleich 6100° sein. Solange keine sicheren Messungen der Gesamtstrahlung der Sterne vorliegen, hat es keinen Zweck, eine genaue Bestimmuug bzw. Abschätzung der bolometrischen Strahlungstemperatur vorzunehmen.

Nach den Angaben der Tabelle VI aus der genannten Arbeit habe ich das effektive Strahlungsvermögen l in Abhängigkeit von der Farbtemperatur graphisch dargestellt und für die in der Tabelle 2 benötigten Temperaturen die entsprechenden Werte aus der Zeichnung entnommen (vgl. die Spalte mit dem Kopf l der Tabelle 2).

Aus Gleichung (17) folgt $\varrho_m \cdot \varepsilon$, d. i. die pro Volumeneinheit erzeugte Energie. Die graphische Darstellung von $\log \varrho_m \cdot \varepsilon$ als Funktion von c/T (Fig. 5) ergibt eine hyperbelartige Kurve für den Zwergast und nahezu eine Gerade für den Riesenast. Bemerkenswert ist die geringe Abnahme der pro Volumeneinheit erzeugten Energie bei den mittleren und späten Spektraltypen des Zwergastes. Kleinere Werte des Strahlungsvermögens l bei den späten Spektralklassen haben eine Senkung der Kurven zur Folge.

Die Masse. Die theoretischen Untersuchungen von Eddington über die Konstitution und über die Entwicklung der Sterne haben gelehrt, daß für den inneren Aufbau die Größe der Masse von ausschlaggebender Bedeutung ist. Leider ist zurzeit die Zahl bekannter individueller, aus den Beobachtungen direkt gefolgerter Sternmassen noch sehr dürftig. Will man schon jetzt trotz des spärlichen Materials an sicher bestimmten Sternmassen Zusammenhänge zwischen den physikalischen Eigenschaften der Sterne, wie Masse, absoluter Helligkeit und Spektraltypus, aufdecken,

so wird man sich statistischer Methoden bedienen, welche an plausibel erscheinende Voraussetzungen anknüpfen.

H. v. Zeipel [1]) hat die Massen der Sterne von verschiedenem Spektraltypus aus ihrer Verteilung in den Sternhaufen zu errechnen versucht unter der Voraussetzung, daß die Einzelsterne in dem Haufen nach dem Maxwellschen Gesetz verteilt sind. Die Abzählung der Sterne in dem

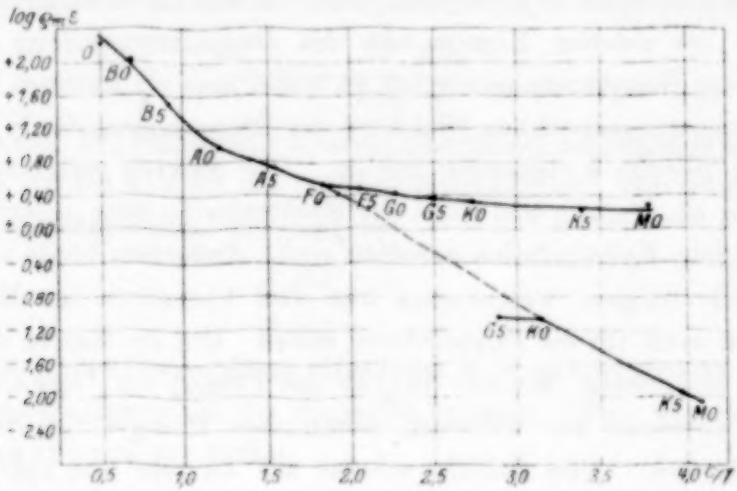


Fig. 5. Die in der Zeiteinheit pro Volumeneinheit erzeugte Energiemenge.

offenen Sternhaufen Messier 37 ergab als Masse der gelben Riesen (Spektaltypus G 5) 6,0, die der weißen B- und A-Sterne (mittlerer Spektraltypus A 0) 2,8 und der gelbweißen Zwerge (F 5) 1,9, wenn die Masse der gelben Zwerge gleich der Einheit genommen wird (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4.

Spektrum . . .	B0	B5	A0	A5	F0	F5	G0	G5	K0	K5	M0	G5	K0	K5	M0
Seares . .	10,0	8,3	6,0	4,0	2,5	1,5	1,0	0,8	0,7	0,6	0,6	—	—	—	—
v. Zeipel .	—	—	2,8	—	—	1,9	1,0	—	—	—	—	6,0	—	—	—
v. d. Pahlen	—	4,3	—	1,8	—	1,6	—	(2,1)	—	(2,6)	—	(2,1)	—	(2,6)	—
Eddington	8,0	4,3	2,8	2,1	1,7	1,4	1,1	0,9	0,8	0,5	0,4	4,1	2,9	5,1	5,8
	Zwergsterne											Riesensterne.			

Die Arbeit von F. H. Seares [2]) knüpft an die Beobachtungsergebnisse für die visuellen Doppelsterne an und fußt auf den Untersuchungen von Jackson und Furner, welche für 550 Doppelsternsysteme hypothetische Parallaxen berechneten, indem sie als wahrscheinlichste

[1]) Vgl. Referat in Naturwissenschaften **10**, 1085, 1922.
[2]) Ebenda S. 1085.

Gesamtmasse jedes Systems die doppelte Sonnenmasse annahmen. Die Sterne gehören zumeist dem Zwergast des Russelldiagrammes an. Die mit Hilfe der hypothetischen Parallaxen berechneten absoluten Helligkeiten vergleicht Seares mit dem Russelldiagramm der Einzelsterne. Aus dem Unterschied des Ganges in der absoluten Helligkeit für Einzel- und Doppelsterne lassen sich mittlere Massen der letzteren gemäß dem dritten Keplerschen Gesetz berechnen. Nimmt man außerdem an, daß die Masse der zweiten Komponente des Doppelsternsystems im Mittel gleich $^3/_4$ der Hauptkomponente ist, so findet man als mittlere Massen der Einzelsterne, ausgedrückt in Einheiten der Sonnenmasse, die in der ersten Reihe der Tabelle 4 stehenden Zahlen. Wie Seares selbst angibt, sind die Massen am Anfang und Ende der Spektralreihe noch relativ unsicher, weil sie durch Extrapolation erhalten sind. Außerdem bleibt zweifelhaft, ob die Folgerungen, welche man aus dem Verhalten der Einzelsterne zieht, auch noch für die Doppelsterne gelten. Um die Massen der Riesensterne zu bestimmen, benutzt Seares das Prinzip der Gleichteilung der Energie (Konstanz der mittleren kinetischen Energie für Sterne aller Spektralklassen). Dies Prinzip scheint mir zu sehr von hypothetischer Natur zu sein, so daß ich es unterlassen habe, die Angaben von Seares für die Massen der Riesensterne hier zu wiederholen.

Die Untersuchung v. d. Pahlens[1]) über die Häufigkeit des Vorkommens von Sternen verschiedener Masse ist fast rein theoretischer Natur. Nach der Russellschen Theorie führt der Entwicklungsgang eines Sternes in aufsteigender Linie vom M-Riesen zum B- oder O-Stern und dann in absteigender Linie zum M-Zwerg. Nach der Eddingtonschen Theorie des Strahlungsgleichgewichtes ist das Erreichen eines gewissen Spektralstadiums in dem aufsteigenden Entwicklungsgang von dem Vorhandensein einer rechnerisch bestimmbaren Minimalmasse des Sternes abhängig. Mit den von Eddington gegebenen Werten der Minimalmasse fand v. d. Pahlen die in der Tabelle 4 aufgeführten mittleren Massen für die aufeinanderfolgenden Spektralklassen; hierbei ist zu beachten, daß die Zahlen unter G 5 und K 5 Mittelwerte der Massen von Riesen und Zwergen sind.

Die Theorie von Eddington[2]) in der ursprünglichen Fassung ging von der Voraussetzung aus, daß der innere Aufbau der Sterne im Riesenstadium den idealen Gasgesetzen folgt, die der Zwerge dagegen der van

[1]) Vgl. Referat in Naturwissenschaften **10**, 1087, 1922.

[2]) A. S. Eddington, Das Strahlungsgleichgewicht der Sterne. ZS. f. Phys. **7**, 351, 1921.

der Waalsschen Formel. Die bolometrische Helligkeit eines Sternes sollte im Riesenstadium von der Masse, im Zwergstadium noch von der Dichte abhängen.

Wenn man die Fouriersche Hypothese der Wärmeleitung sinngemäß auf die Strahlung überträgt, so steht die durch die Flächeneinheit der Kugelfläche vom Radius r in der Zeiteinheit transportierte Strahlungsmenge l mit dem Gefälle des Strahlungsdruckes p_s in folgender Beziehung:

$$l = -\frac{c}{k \cdot \varrho} \frac{dp_s}{dr}\,^{1)}, \tag{8}$$

hier sind ϱ und k[2]) Dichte und Massenabsorptionskoeffizient in der Kugelfläche vom Radius r; c ist die Lichtgeschwindigkeit. Gemäß der hydrostatischen Gleichgewichtsbedingung ist:

$$\frac{1}{\varrho} \frac{dP}{dr} = -g, \tag{9}$$

wo $P = p + p_s$ der Gesamtdruck (Gasdruck + Strahlungsdruck) und g die Schwerebeschleunigung in der Kugelfläche sind. Die Verbindung der Gleichungen (8) und (9) liefert:

$$\frac{dp_s}{dP} = \frac{k \cdot l}{c \cdot g}. \tag{10}$$

Nun läßt sich Gleichung (6), welche für die Oberfläche des Sternes galt, bei Strahlungsgleichgewicht auch auf jede Kugelfläche im Innern übertragen:

$$l = \frac{\varepsilon_r \cdot \mathfrak{M}_r}{4\pi r^2} = \frac{\varepsilon_r \cdot g}{4\pi G}. \tag{11}$$

$\mathfrak{M}_r$ ist die Masse des Sternes innerhalb der Kugelfläche vom Radius r, ε_r die mittlere innerhalb dieser Kugelfläche pro Gramm Materie erzeugte Energiemenge. G bedeutet die Gravitationskonstante. Setzt man den Wert von l nach Gleichung (11) in (10) ein, so wird:

$$\frac{dp_s}{dP} = \frac{k \cdot \varepsilon_r}{4\pi c \cdot G}. \tag{12}$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt:

$$p_s = \int_r^R \frac{k \cdot \varepsilon_r}{4\pi c G} \frac{dP}{dr}\, dr. \tag{13}$$

[1]) R. Emden, Über Strahlungsgleichgewicht. ZS. f. Phys. **28**, 176, 1924.

[2]) k ist der mittlere Massenabsorptionskoeffizient für parallele Strahlung; bei diffuser Strahlung tritt noch der Faktor $^3/_2$ hinzu. (R. Emden, Über das Strahlungsgleichgewicht der Atmosphäre. Sitzungsber. d. Kgl. Bayer. Akad. d. Wissensch., math.-phys. Klasse, 1913, S. 61—66.)

An der Oberfläche des Sternes ($r = R$) verschwindet p_r gleichzeitig mit P. Bedeutet $1-\beta$ den Mittelwert des Integranden $\frac{k \cdot \varepsilon_r}{4\pi c G}$ zwischen den Grenzen r und R, so wird:

$$p_r = (1-\beta) \cdot P. \tag{14}$$

Gemäß dieser Definition ist $1-\beta$ eine Funktion von r. Über die Art der Energieerzeugung im Innern eines Sternes wissen wir heute noch nichts; wir sind deshalb auch nicht in der Lage, die Größe ε in eine Formel zu kleiden. Damit stellt es sich auch als unmöglich heraus, die funktionale Abhängigkeit der Größe $1-\beta$ vom Radius r zu finden. Eddington nimmt an, daß $1-\beta$ im Innern des Sterns konstant ist, d. h. gleich dem Mittelwert von $\frac{k \cdot \varepsilon_r}{4\pi c G}$ zwischen den Grenzen $r = 0$ und $r = R$. Die Größe β hat die wichtige physikalische Bedeutung, daß der Gesamtdruck P sich aus dem Gasdruck und dem Strahlungsdruck im Verhältnis $\beta : 1-\beta$ zusammensetzt. Unter der Voraussetzung, daß $1-\beta$ im Innern des Sternes konstant ist, bleibt das Verhältnis von Gasdruck zum Strahlungsdruck ein konstantes für alle Elemente des Sternes. Nach Einführung von $1-\beta$ wird die bolometrische Helligkeit eines Sternes:

$$L = \frac{4\pi c G (1-\beta)}{k} \cdot \mathfrak{M}. \tag{15}$$

Die bisher abgeleiteten Beziehungen gelten sowohl für Sterne von sehr hoher, als auch für solche von geringer Dichte. Im Sinne der ursprünglichen Eddingtonschen Auffassung legen wir für den Aufbau der Sterne von geringer Dichte, d. h. für Riesensterne, die Gleichung der idealen Gase:

$$p = \frac{\Re}{\mu} \varrho T \quad (\Re \text{ Gaskonstante}, \mu \text{ Molekulargewicht}), \tag{16}$$

für die Sterne großer Dichte, d. h. für Zwergsterne, die van der Waalssche Gleichung zugrunde. Gelten die idealen Gasgesetze, so folgt β durch Auflösung der Gleichung vierten Grades:

$$1-\beta = 0{,}003\,09\, \mathfrak{M}^2 \mu^4 \beta^4. \tag{17}$$

Im Einklang mit den modernen physikalischen Anschauungen über die Wirkung der Absorption setzt Eddington den Massenabsorptionskoeffizienten k proportional $\frac{\varrho}{\mu T^{7/2}}$. Indem er die bolometrische Strahlungs-

temperatur T_e einführt, erhält er folgenden analytischen Ausdruck für die Gesamtstrahlung:

$$L = C\mathfrak{M}^{7/5}(1-\beta)^{3/2}\mu^{4/5}T_e^{4/5}\,^1). \qquad (18)$$

Die Konstante C bestimmt Eddington aus den Beobachtungsdaten von Capella. Die Gesamtstrahlung des Sternes hängt von seiner Masse, in geringem Maß auch von seiner bolometrischen Strahlungstemperatur ab. Eddington wandte die Gleichung (18) auf alle Sterne bekannter Parallaxe, Masse und Spektraltypus an und erhielt das bemerkenswerte Resultat, daß die Gleichung auch für Sterne relativ hoher Dichte gilt, d. h. die idealen Gasgesetze bleiben auch für die Zwergsterne bestehen. Dieser Schluß steht in Widerspruch zu der ursprünglichen Auffassung von Eddington: er sucht das Resultat damit zu erklären, daß die stark ionisierten Atome im Sterninnern, die entweder kein Elektron oder nur wenige besitzen, auch bei verhältnismäßig hoher Dichte leichter kompressibel sind als die neutralen Atome.

Die Gleichung (18) gestattet die Masse zu berechnen, wenn die Gesamtstrahlung und die bolometrische Strahlungstemperatur eines Sternes bekannt sind. Da der Temperatureinfluß verhältnismäßig klein ist, wird die Genauigkeit der Rechnung nicht wesentlich beeinträchtigt, wenn man für die bolometrische Strahlungstemperatur die Farbtemperatur der Tabelle 2 setzt. Die Reduktion der visuellen auf bolometrische Helligkeit geschah nach den Angaben der Tabelle IX aus den Veröffentlichungen der Universitäts-Sternwarte zu Berlin-Babelsberg, Band V, Heft 1. Wegen der hohen Ionisation, welche höchstwahrscheinlich im Innern der Sterne herrscht, setzt Eddington neuerdings das Molekulargewicht $\mu = 2{,}11$. Die nach der Gleichung (18) bestimmten Massen stimmen befriedigend mit den anderen überein (vgl. Tabelle 4). Meinen weiteren Rechnungen habe ich die aus der Eddingtonschen Beziehung gewonnenen Massen zugrunde gelegt, weil dann absolute Helligkeit und Masse, die bei Sternen einer bestimmten Spektralklasse sicherlich in enger Beziehung zueinander stehen, ein homogenes System bilden. In der Spalte mit dem Kopf $\mathfrak{M}$ der Tabelle 2 sind die Massen in absoluten Einheiten ausgedrückt. Die graphische Darstellung des Logarithmus der Masse als Funktion des c/T-Wertes zeigt auf dem Zwergast von A 0 nach M 0 eine gleichförmige Abnahme; nach den frühen Spektraltypen hin wird der Gradient ständig steiler (Fig. 6).

[1]) Monthl. Not. Roy. Astron. Soc. **84**, 308, 1924.

Die Schwerebeschleunigung, die mittlere Dichte, die Energieerzeugung und der Massenabsorptionskoeffizient. Die Schwerebeschleunigung an der Oberfläche $\bar{g} = G\frac{\mathfrak{M}}{R^2}$ zeigt auf dem Riesenast eine starke Zunahme, auf dem Zwergast eine Abnahme von den späten

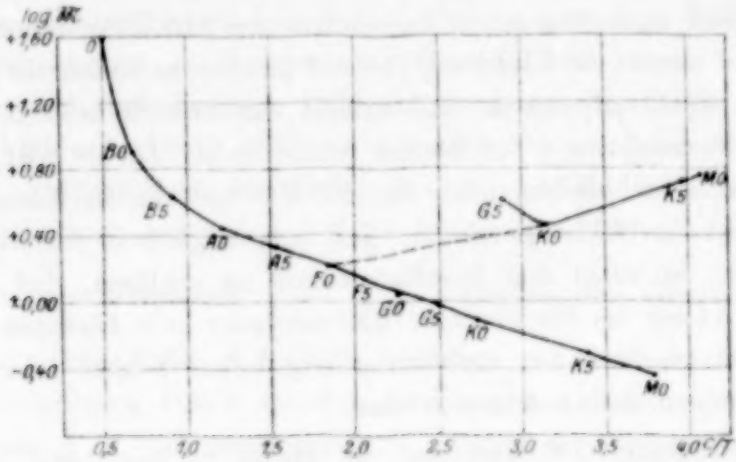


Fig. 6. Die Masse der Sterne in Einheiten der Sonnenmasse.

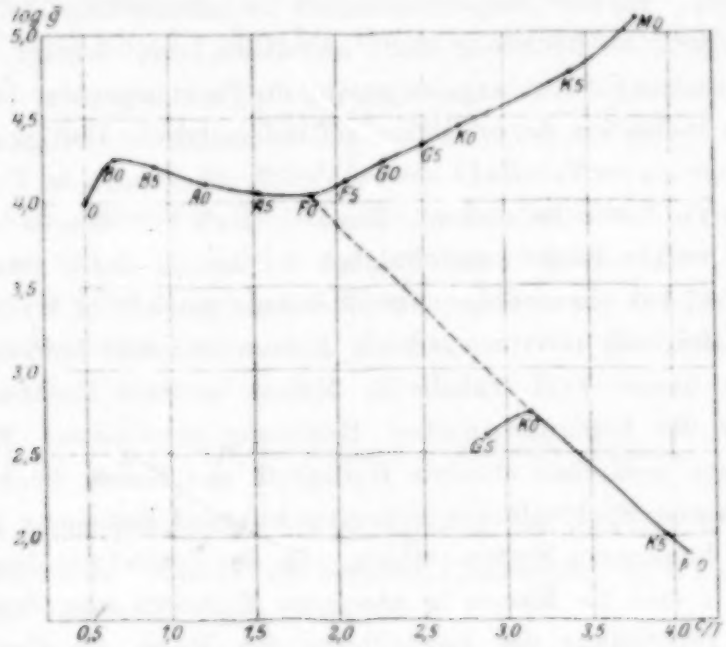


Fig. 7. Die Schwerebeschleunigung an der Oberfläche.

zu den mittleren Spektraltypen. Von F0 bis B0 nimmt die Schwerebeschleunigung nur wenig zu; die Abnahme nach O hin ist sehr fragwürdig, da für diesen Spektraltypus absolute Helligkeit und Farbtemperatur und damit auch Radius und Masse unsicher bestimmt sind (Fig. 7).

Die mittlere Dichte $\varrho_m = \frac{\mathfrak{M}}{\frac{4}{3}\pi R^3}$ zeigt in ihrer Abhängigkeit vom c/T-Wert fast das gleiche Verhalten wie die Schwerebeschleunigung. Bemerkenswert ist die Konstanz der mittleren Dichte von B0 bis F0. Der steile Abfall nach O ist zweifelhaft und bedarf noch der Nachprüfung (Fig. 8).

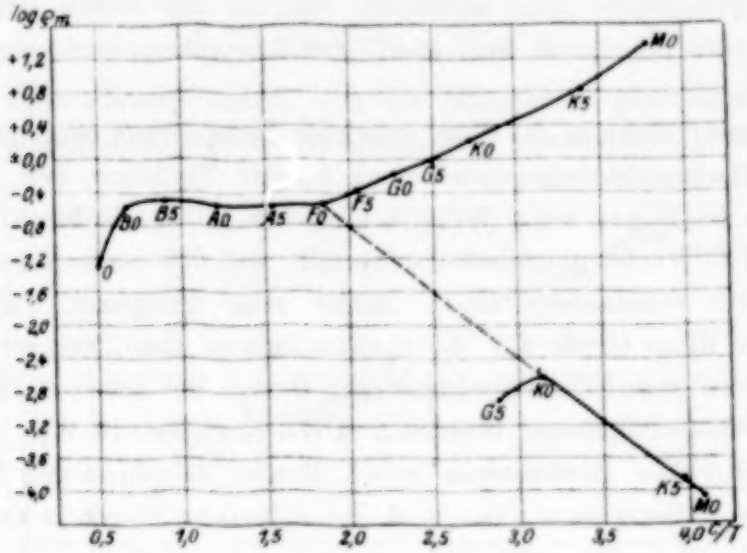


Fig. 8. Die mittlere Dichte.

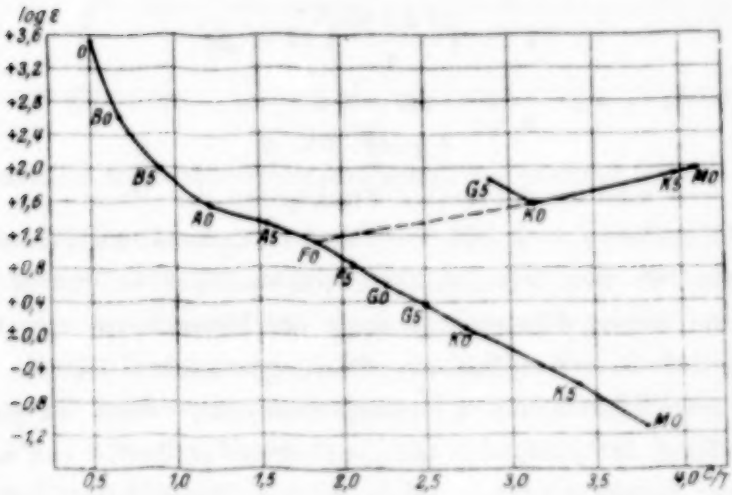


Fig. 9.
Die in der Zeiteinheit pro Masseneinheit erzeugte Energiemenge.

Der Logarithmus der pro Gramm Materie in der Zeiteinheit erzeugten Energiemenge wächst auf dem Zwergast von M0 bis A0 langsam, von da nach O in ständig stärkerem Maß. Auf dem Riesenast nimmt $\log \varepsilon$ von M0 nach K0 nur wenig ab (Fig. 9).

Der mittlere Massenabsorptionskoeffizient k nimmt auf dem Zwergast von M0 nach A0 nahezu gleichförmig, von A0 nach O erheblich stärker ab. Für Sterne des gleichen Spektraltypus ist k auf dem Riesenast kleiner als auf dem Zwergast. Dies steht in Einklang mit der Auffassung von Eddington, daß die freie Weglänge der Elektronen bei den Riesensternen größer ist als bei den Zwergen. Für die frühen Spektraltypen müßte man annehmen, daß bei den hohen Temperaturen die Ionisation sehr groß und damit das Absorptionsvermögen klein ist (Fig. 10).

Bei einer mehr in die Tiefe gehenden Betrachtung zeigt sich jedoch, daß der Massenabsorptionskoeffizient k eine Funktion der Masse ist. Stellt man $\log k$ und $\log \varepsilon$ (letztere Größe in halbem Maßstab) als Funktion des c/T-Wertes graphisch dar, so fällt auf, daß beide Kurven genaue Spiegelbilder voneinander sind. Bildet man demgemäß das Produkt $k\sqrt{\varepsilon}$, so ist diese Größe für die Spektralklassen des Zwergastes nahezu konstant: die ganz frühen Spektraltypen O und B0 geben etwas kleinere Werte. Ausgedrückt in absoluten CGS-Einheiten ist $k\sqrt{\varepsilon}$ im Mittel gleich 740. Die Riesensterne geben Werte, die durchweg ein wenig größer sind. Setzt man $k\sqrt{\varepsilon} = A$, wo A für alle Sterne in erster Näherung eine Konstante ist, so folgt aus $1-\beta = \frac{k\varepsilon}{4\pi c G}$:

$$\varepsilon = \left(\frac{4\pi c G}{A}\right)^2 (1-\beta)^2, \tag{19a}$$

$$k = \frac{A^2}{4\pi c G}\,\frac{1}{1-\beta}, \tag{19b}$$

d. h. mit $1-\beta$ sind auch ε und k Funktionen der Masse.

Die Konstanz von $k\sqrt{\varepsilon}$ und der Proportionalitätsfaktor in dem Gesetz für den Massenabsorptionskoeffizienten. Die überraschend gute innere Übereinstimmung der Einzelwerte von $k\sqrt{\varepsilon}$ deutet darauf hin, daß dies Resultat der Eddingtonschen Theorie des Strahlungsgleichgewichtes seinen Ursprung verdankt. Dies ist jedoch nicht in dem Umfang der Fall, wie man erwarten sollte[1]: viel mehr ist die Konstanz der Größe $k\sqrt{\varepsilon}$ vor allem in den statistischen Beobachtungsergebnissen, d. i. in der engen Korrelation vom Sternradius und Spektraltypus, begründet.

[1]) Professor A. S. Eddington schreibt mir unter dem 24. Dezember 1924: „My point is that my theory leads to the conclusion that $k\sqrt{\varepsilon}$ is not likely to differ by more than a factor 2 for different stars: the fact that it is constant to within 5 per cent is not predicted."

Eddington setzt den Massenabsorptionskoeffizienten im Innern eines Sternes gleich $K \cdot \frac{\varrho}{\mu T^{7/2}}$, wo K ein Proportionalitätsfaktor ist. Gelten die Gasgesetze, so ist nach der Eddingtonschen Theorie:

$$\varrho = \frac{\mu}{\Re} \frac{a}{3} \frac{\beta}{1-\beta} T^3. \tag{20}$$

Damit wird:

$$k = \frac{aK}{3\Re} \cdot \frac{\beta}{T^{1/2}} \cdot \frac{1}{1-\beta}. \tag{21}$$

Im Innern eines Sternes ändert sich der Massenabsorptionskoeffizient k umgekehrt proportional mit der Quadratwurzel aus der für die betreffende

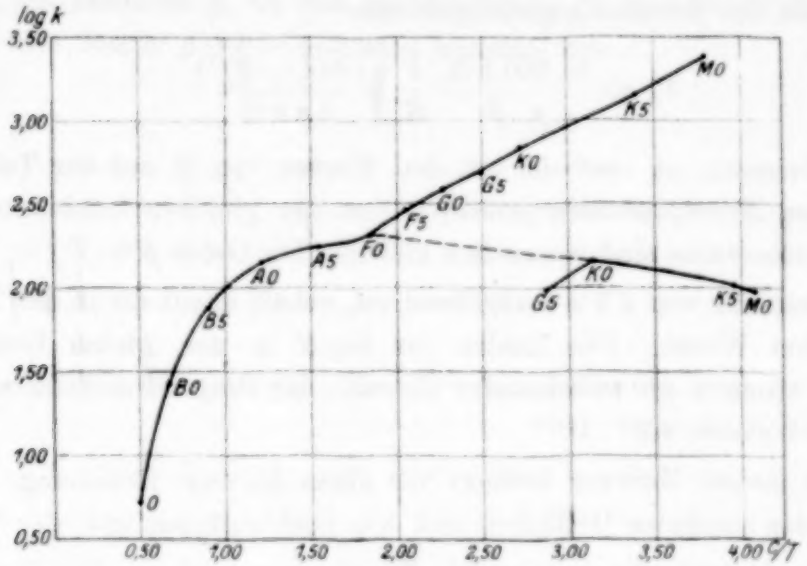


Fig. 10.

Der mittlere Massenabsorptionskoeffizient für parallele Strahlung.

Schicht geltenden Temperatur. Da die Größe A in der Gleichung (19b) in erster Näherung als konstant anzusehen ist, so ändert sich der mittlere Massenabsorptionskoeffizient von Stern zu Stern umgekehrt proportional mit $1-\beta$. Beide Gleichungen (19b) und (21) sind dann miteinander verträglich, wenn in homologen Schichten der Sterne $\beta T^{-1/2}$ annähernd konstant ist[1]). Aus der Verbindung der Gleichungen (19b) und (21) folgt für den Proportionalitätsfaktor K der Ausdruck:

$$K = \frac{A^2}{4\pi c G} \frac{3\Re}{a} \frac{T^{1/2}}{\beta}. \tag{22}$$

[1]) Diese Schlußweise ist nicht streng richtig; die Größe k in Gleichung (19b) bezieht sich auf den mittleren Massenabsorptionskoeffizienten, in Gleichung (21) auf den einer bestimmten Schicht. Da die Temperaturen im Sterninnern von der Ordnung der Mittelpunktstemperatur sind, darf man in guter Annäherung den mittleren Massenabsorptionskoeffizienten gleich dem für den Mittelpunkt geltenden setzen.

Gemäß der Gleichung $\frac{k\varepsilon}{4\pi cG} = 1 - \beta$ wird in Übereinstimmung mit (19a):

$$\varepsilon = \frac{12\pi cG\Re}{aK} \cdot \frac{T^{1/2}}{\beta} \cdot (1-\beta)^2. \tag{23}$$

Danach wird:

$$k\sqrt{\varepsilon} = 4\pi cG\sqrt{aK}\,\beta^{1/2}T^{-1/4}. \tag{24}$$

Mit den Werten von $k\sqrt{\varepsilon} = A$ aus Tabelle 2 sind die Größen $K \cdot \beta \cdot T^{-1/2}$ erhalten.

Wir setzen nun für T die Mittelpunktstemperatur T_c; diese ist nach der Theorie des Strahlungsgleichgewichts:

$$T_c = \frac{6.9011\,\Re}{\mu \cdot \beta} \cdot \frac{1}{R}\sqrt{\frac{3(1-\beta)}{4\pi aG}}\,^{1}). \tag{25}$$

Für die Zwergsterne sind die mit den Werten von R aus der Tabelle 2 berechneten Mittelpunktstemperaturen von der gleichen Größenordnung: die der Riesensterne sind wesentlich kleiner. Die Größe $\beta^{1/2} \cdot T_c^{-1/4}$, welche für die Konstanz von $k\sqrt{\varepsilon}$ maßgebend ist, erhält damit die in der Tabelle aufgeführten Werte. Die Zahlen für $\log K$ in der letzten Reihe der Tabelle 2 stimmen gut miteinander überein; der Proportionalitätsfaktor K selbst wird gleich $4{,}27 \cdot 10^{27}$.

Nach meiner Meinung bedingt vor allem die enge Beziehung, welche zwischen der absoluten Helligkeit und dem Spektraltypus bzw. der Temperaturklasse besteht, die annähernde Konstanz von $k\sqrt{\varepsilon}$. Ein Stern von gegebener Masse kann auf unendlich mannigfache Weise im Strahlungsgleichgewicht aufgebaut werden. Im Grenzfall bei unendlich hoher Mittelpunktstemperatur zieht sich die Kugel in einen Punkt mit unendlich hoher Dichte zusammen: für die unendlich große Kugel wird die Mittelpunktstemperatur gleich Null.

Nun liegen bekanntlich die Strahlungstemperaturen der Sterne innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen (3000 bis ungefähr 30000°); demzufolge werden auch die Mittelpunktstemperaturen nicht allzusehr voneinander abweichen. Auch der Spielraum in den Massen der Sterne ist zumeist klein. Dies hat zur Folge, daß von vornherein die Größe $k\sqrt{\varepsilon} \sim \beta^{1/2} \cdot T^{-1/4}$ höchst unempfindlich gegen die verschiedenen Zustände der Sterne ist.

---

[1]) Abgeleitet aus den Emdenschen Formeln und Tabellen, welche für die Polytrope $n = 3$ gelten. (R. Emden, Gaskugeln, S. 61 ff.)

Auf Grund der Tabelle 2 werden den einzelnen Temperaturklassen, getrennt nach Riesen- und Zwergsternen, bestimmte Radien zugeordnet. Bei vorgegebener Masse einen Stern von bestimmtem Radius und bestimmter Strahlungstemperatur aufzubauen, ist nicht möglich; das Problem ist dann überbestimmt. Dies drückt sich in der Gleichung (18) aus, welche die bolometrische Helligkeit mit der Masse und der Strahlungstemperatur verbindet. Die Zuordnung der Strahlungstemperatur zu dem Radius erfolgt nun in der Weise, daß für die Zwergsterne die Mittelpunktstemperatur nahezu konstant bleibt, für die Riesensterne ungefähr $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ derjenigen der Zwerge beträgt. Die größere Masse der Riesen bedingt ein kleineres β, so daß ein Ausgleich in dem Sinne stattfindet, daß für alle Sterne $\beta^{1/2} T^{-1/4}$ nahezu konstant ist.

Bemerkungen zu der Arbeit von A. Joffe und M. Lewitzky: Über die Festigkeit und Elastizitätsgrenze des natürlichen Steinsalzes[1]).

Von **W. Ewald** und **M. Polanyi** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 10. Februar 1925.)

In der Abhandlung, in der die Verfasser der obigen Notiz ihre Entdeckung der hohen Festigkeit von Steinsalz unter Wasser mitgeteilt haben[2]), findet sich keine Andeutung darüber, daß diese Erscheinung zum Teil auf inneren Veränderungen des Kristalles beruht. Daher haben wir es nicht für überflüssig gehalten, den Beweis hierfür zu erbringen[3]).

Wir gelangten dabei zu dem Ergebnis, daß die hohe Festigkeit von Steinsalz in vollem Maße der verfestigenden Wirkung der angehängten Last zuzuschreiben ist, was vom Standpunkt der eingangs zitierten Notiz insofern abweicht, als deren Verfasser einen wesentlichen Teil des Effektes als eine Oberflächenerscheinung (Beseitigung von Rissen) deuten wollen.

Unsere eigene Ansicht stützt sich auf folgende Experimente:

1. Bei Ablösung von Steinsalzprismen und nachfolgender Trocknung in Alkohol-Äther konnten wir weder bei Zug (vier Versuche) noch bei Biegung (vier Versuche) eine Erhöhung der Festigkeit erzielen. Wenn die Prismen dagegen vor der Trocknung unter Wasser vorbelastet wurden, ergab sich die erhöhte Festigkeit (sieben Versuche, Tabelle 6).

2. Bei Biegungsversuchen, bei denen die Zugseite des Prismas in Wasser getaucht war, brachen die Probestücke bei normalen Festigkeiten (vier Versuche mit je zwei trockenen Vergleichsversuchen am gleichen Prisma, Tabelle 7).

In diesen Versuchen zeigt sich keine Fähigkeit des Wassers, durch bloße Ablösung der Oberfläche die Reißfestigkeit zu erhöhen. Eine Erhöhung tritt nur dann ein, wenn die Voraussetzungen für eine plastische Formänderung erfüllt sind.

In ihrer Notiz beschreiben nun die Herren A. Joffe und M. Lewitzky ein neues Experiment, in dem ein ruckweise unter Wasser gerissenes Prisma erhöhte Festigkeit aufweist. Da angenommen wird, daß

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 576, 1925.
[2]) A. Joffe, M. Lewitzky und M. Kirpitschewa, ebenda **22**, 286, 1924.
[3]) W. Ewald und M. Polanyi, ebenda **28**, 29, 1924.

eine plastische Formänderung bei schnellem Reißen nicht möglich ist, wird damit der Beweis erstrebt, daß zumindest in diesem Falle die Ursache der hohen Reißfertigkeit ausschließlich in der Oberfläche des Kristalles gelegen war.

Angesichts der unter 1. und 2. genannten Tatsachen können wir uns jedoch diesem Gedankengang nicht anschließen. Vielmehr müssen wir darauf hinweisen, daß bei Körpern, die weit unterhalb ihres Schmelzpunktes untersucht werden, der Verlauf der plastischen Formänderung wenig davon abhängt, ob die Beanspruchung allmählich oder stoßweise einwirkt[1]). Es konnte sich also das unter Wasser tauchende Salz auch bei plötzlicher Beanspruchung verfestigen.

Der in der Notiz erwähnte Abfall der hohen Festigkeit nach Trocknung mit Ablauf einiger Tage kann auf Entfestigung beruhen.

Nun möchten wir noch mit einigen Bemerkungen auf die Frage der Elastizitätsgrenze bewässerter Kristalle eingehen.

Wir stützen uns in dieser Hinsicht auf folgendes Experiment: Ein auf Biegung belastetes Steinsalzprisma erleidet bei Berührung mit Wasser eine plastische Durchbiegung, auch wenn es sich, sowohl bei niederen als auch bei höheren Lasten, rein elastisch verhält. Der Effekt tritt auch bei einseitiger Bewässerung ein, falls man das Wasser auf die Druckseite des gebogenen Prismas bringt.

Da die diesbezüglich mitgeteilten Zahlen anscheinend nicht überzeugend genug gewirkt haben, lassen wir hier das Protokoll von noch zwei Versuchen folgen, die kürzlich an neuem Material aufgenommen wurden, das wir aus Wielicka erhalten haben. Man sieht, wie sich zwischen zwei Bereiche elastischer Formänderung ein plastisches Gebiet einschiebt, dort, wo die Bewässerung stattfindet.

Versuche dieser Art beweisen, daß der Widerstand des Steinsalzes gegen plastische Formänderung bei gleichbleibendem Spannungszustand herabgesetzt wird, wenn man die Oberfläche mit Wasser benetzt. Dabei bleibt es denkbar, daß dies nicht für beliebige Spannungszustände zutrifft. Die Untersuchung des Verhaltens bei reinem Zug und Druck ist in Vorbereitung, doch konnte die hierzu nötige kostspielige Apparatur bisher nicht fertiggestellt werden.

[1]) Vgl. R. Plank, Betrachtungen über dynamische Zugbeanspruchungen. ZS d. Ver. d. Ing. **56**, 17—24, 46—51, 1912; Forschungsarbeit a. d. Geb. d. Ingenieurw., Heft 133, 21—44, 1913, sowie H. Seehase, Die experimentelle Ermittlung des Verlaufs der Stoßkraft und die Bestimmung der Deformationsarbeit beim Stauchversuch. Forschungsarbeit a. d. Geb. d. Ingenieurw., Heft 182, 1915.

Tabelle 1.

Versuch I. Skalenabstand 800 mm. Schneidenabstand 34,0 mm.

Abmessungen des Steinsalzprismas vor dem Versuch: Höhe 1,94 mm, Breite 7,38 mm
" " " nach " " : " 1,85 " " 7,38 "

Zeit	Belastung g	Skale cm	Zeit	Belastung g	Skale cm
—	**0**	**17,54$_5$**	—	282	18,41
—	282	18,15	—	**0**	**17,81**
—	**0**	**17,55**	0′	282	18,41
0′	282	18,15	1	—	18,41$_5$ *)
1	—	18,15 *)	1 10″	—	18,50
1 10″	—	18,30	1 20	—	18,57 **)
1 20	—	18,40 **)	1 30	—	18,57$_5$
1 30	—	18,42	1 40	—	18,57$_5$
1 40	—	18,42	2 40	—	18,57$_5$
1 50	—	18,42	—	**0**	**17,95$_5$**
2 50	—	18,42	—	298	18,60
—	**0**	**17,81**	—	**0**	**17,95**

*) Nach Ablesung wurde bewässert. — **) Nach Ablesung erfolgte Trocknung.

Tabelle 2.

Versuch II. Skalenabstand 800 mm. Schneidenabstand 34,0 mm.

Abmessungen des Steinsalzprismas vor dem Versuch: Höhe 1,85 mm, Breite 7,38 mm
" " " nach " " : " 1,78 " " 7,36 "

Zeit	Belastung g	Skale cm	Zeit	Belastung g	Skale cm
—	**0**	**2,945**	1′ 40″	—	4,07
—	282	3,63	2 40	—	4,07
—	**0**	**2,95$_5$**	—	**0**	**3,86**
0′	282	3,63$_5$	—	282	4,08
1	—	3,63$_5$ *)	—	**0**	**3,88**
1 10″	—	3,99	—	298	4,16
1 20	—	4,09 **)	—	**0**	**3,87**
1 30	—	4,07			

*) Nach Ablesung wurde bewässert. — **) Nach Ablesung erfolgte Trocknung.

Man beachte die Konstanz des Nullpunktes bei trockener Belastung und die Verschiebung bei Anbringen von Wasser.

Der Umstand, daß die Verzerrung des Röntgendiagramms stets beim gleichen Zug- bzw. Druckspannungswert eintritt, steht, wie die Herren Joffe und Lewitzky selbst bemerken, durchaus nicht in unlösbarem Widerspruch zu unserem Befund.

Zum Schluß wollen wir die Gelegenheit zu einer Korrektur wahr nehmen, die uns durch eine sehr dankenswerte briefliche Mitteilung des Herrn Dr.-Ing. E. B. Wolff in Amsterdam nahegelegt worden ist. Herr Wolff weist darauf hin, daß bei plastischer Durchbiegung die Aus-

rechnung der Spannung in der höchstgespannten Faser nach den Formeln der Elastizitätstheorie nicht zulässig ist. Der Einwand trifft zu. Und zwar steigt die Spannung während der plastischen Formänderung langsamer an, als es unsere Rechnung annimmt. Die von uns gezogenen Schlüsse gelten dann a fortiori.

Ferner schlägt Herr Dr. Wolff vor, die von Voigt gefundene Verschiedenheit der Zug- und Biegungsfertigkeit von Steinsalz als eine Täuschung zu erklären, die durch den Einfluß der Elastizität auf die Spannungsverteilung des gebogenen Stabes bewirkt wird. Er weist auf ähnliche Abweichungen bei anderen plastischen Materialien hin, die auf diese Weise erklärt werden konnten. In unserem Institut sind Versuche im Gange, um diese sehr plausible Annahme zu prüfen. Auch für letztere Anregung sind wir Herrn Dr. Wolff zu bestem Dank verpflichtet.

Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.

Die Auslöschung der Fluoreszenz von Farbstofflösungen bei großen Konzentrationen.

Von S. J. Wawilow in Moskau.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1925.)

Die bekannte Erscheinung der Auslöschung der Fluoreszenz von Farbstofflösungen wurde quantitativ untersucht. Es zeigte sich, daß die Auslöschung bei einer bestimmten Konzentration beginnt. Weiter vermindert sich das Fluoreszenzvermögen nach einem einfachen Exponentialgesetz. Die Abweichungen sind erst bei bei naher Verminderung der Fluoreszenz auf den zehnten Teil merklich. Die Kurven der Auslöschung und der Leitfähigkeit der entsprechenden Lösungen verlaufen ganz verschieden. Eine Deutung der erhaltenen Ergebnisse auf Grund der Theorie der Brownschen Bewegung und der Annahme einer bestimmten Lebensdauer der erregten Molekeln ist vorgeschlagen.

Die Fluoreszenzausbeute der verdünnten Lösungen einiger Farbstoffe kann, wie es von mir nachgewiesen wurde, sehr große absolute Werte erreichen[1]). Andererseits wurde schon von Stokes bemerkt, daß bei konzentrierten Lösungen sich das Fluoreszenzvermögen sehr bedeutend vermindert. Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist eine quantitative Untersuchung dieser Erscheinung, insbesondere im Falle von Fluorescein. Von Mecklenburg und Valentiner[2]) wurde das Fluoreszenzvermögen von sehr verdünnten Fluoresceinlösungen im Intervall der Konzentrationen von 10^{-8} g/cm[3][3]) bis 10^{-5} gemessen. Im Gebiet von $5 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ bleibt das Fluoreszenzvermögen praktisch unveränderlich, obwohl die entsprechenden Werte, wie die Verfasser betonen, unsicher sind. Starkes Ansteigen der Fluoreszenzausbeute bei niedrigen Konzentrationen (beinahe auf das Doppelte im Intervall von $5 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-8}$) scheint zweifelhaft und ist wahrscheinlich durch Beimischung des zerstreuten Lichtes verursacht, da keine Maßnahmen zu seiner Beseitigung vorgenommen waren. Die älteren zahlreichen Untersuchungen über das Verhalten von konzentrierten fluoreszierenden Lösungen waren natürlicherweise meistens qualitativer Natur und erlauben keine bestimmte Schlüsse zu ziehen[4]). Während der Ausführung der vorliegenden Arbeit erschienen

[1]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **22**, 266, 1924.

[2]) W. Mecklenburg und S. Valentiner, Phys. ZS. **15**, 267, 1914.

[3]) Weiter unten sind die Konzentrationen überall in denselben Einheiten angegeben.

[4]) Die Zusammenstellung der betreffenden Literatur findet sich in H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. 4, S. 988 ff., 1908.

zwei kurze Mitteilungen von Francis Perrin[1]), die demselben Gegenstand gewidmet sind. Meine Ergebnisse unterscheiden sich von denen von Perrin in einigen wesentlichen Punkten, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß ich mit anderen Stoffen und Lösungsmitteln gearbeitet habe. Auch meine Methoden unterscheiden sich in einigen wichtigen Beziehungen von der Methode Perrins, soweit man es aus seinen kurzen Mitteilungen ersehen kann.

Methoden. Zur Bestimmung der Fluoreszenzausbeute wurden drei Methoden gebraucht:

a) Die von mir beschriebene Methode[2]) zur Ermittlung des absoluten Wertes der Fluoreszenzausbeute K kann grundsätzlich auch für die vorliegende Untersuchung gebraucht werden. Die fluoreszierende Flüssigkeit befindet sich in einer dünnen Küvette; dicht an deren vorderer Wand ist eine zerstreuende weiße Oberfläche (von Magnesiumoxyd) angebracht. Das erregende parallele Lichtbündel fällt gleichzeitig auf die Küvette und die weiße Oberfläche unter einem kleinen Winkel α. Das Bild der fluoreszierenden und zerstreuenden Oberfläche wird durch eine achromatische Linse auf die entsprechenden Spalte des König-Martensschen Spektralphotometers projiziert, das senkrecht zu beiden Oberflächen steht. Es sei K die Fluoreszenzausbeute, $J_\lambda . d\lambda$ die Energie des einfallenden Lichtes im Wellenintervall $\lambda \ldots \lambda + d\lambda$, α_λ der Absorptionskoeffizient, R_λ das mit dem Spektralphotometer gemessene Verhältnis von Intensitäten. Dann wird, wie in der oben zitierten Arbeit abgeleitet ist, für kleine Konzentrationen:

$$K = \frac{4 \int J_\lambda . R_\lambda . d\lambda}{\int J_\lambda . \alpha_\lambda . d\lambda} . \tag{1}$$

Wenn die Absorption stark ist, muß man R_λ wegen der Absorption des Fluoreszenzlichts in der Küvette korrigieren. Unter der Annahme, daß die Fluoreszenz der absorbierten Energie proportional und K von der Wellenlänge des erregenden Lichtes unabhängig ist, kann man leicht zeigen, daß man anstatt R_λ in (1) folgenden Ausdruck einsetzen muß:

$$R'_\lambda = R_\lambda \frac{\int_0^r \Phi(l) . dl}{\int_0^r \Phi(l) . e^{-\alpha l} dl} . \tag{2}$$

[1]) F. Perrin, C. R. **178**, 1978, 1924; ebenda S. 2252, 1924.
[2]) S. J. Wawilow, l. c.

wo l der Abstand irgend einer Schicht der Lösung von der vorderen Wand der Küvette, r deren Dicke und α der Winkel, unter dem das Licht in die Lösung einfällt, und

$$\Phi(l) = \int_0^\infty J_\lambda . e^{-\frac{\alpha l}{\cos \alpha}} . d\lambda \qquad (3)$$

ist.

Wenn man (2) und (3) in (1) einsetzt, so bekommt man einen komplizierten Ausdruck, wo alle Integrationen graphisch auszuführen sind. Außerdem bleibt bei dieser Korrektion die „sekundäre" Fluoreszenz unberücksichtigt, die durch die primäre erregt wird und den Wert von R_l' etwas vergrößern muß. Deswegen wurden diese Ausrechnungen nur zur Bestimmung absoluter Werte von K bei schwachen Konzentrationen benutzt.

b) Wegen der Stokesschen Verschiebung erreicht die Korrektion (2) große Werte nur für den kurzwelligen Ast des Fluoreszenzbandes. Im langwelligen Teile ist dagegen die Absorption der Fluoreszenz selbst bei großen Konzentrationen sehr unbedeutend. Außerdem bleibt die Energieverteilung im Fluoreszenzband, wie weiter gezeigt wird, in weiten Konzentrationsgrenzen unveränderlich. Man kann darum anstatt der komplizierten Ausrechnungen nach (2) das ganze unbeschädigte Band nach Messungen in seinem langwelligen Teile aufbauen, wenn nur die Energieverteilungskurve der verdünnten Lösung bekannt ist. Dann ist auch R_l' bekannt. Nach dieser Methode wurden einige Messungsreihen ausgeführt.

c) Die dritte und einfachste Methode gründet sich erstens auf die oben angedeutete praktische Unabhängigkeit der Fluoreszenzkurve von der Konzentration und zweitens auf die weiter beschriebene Tatsache, daß K sich erst bei sehr bedeutenden Konzentrationen rasch zu verändern beginnt. Das erregende weiße Licht wird durch ein tiefblaues oder tiefgrünes Lichtfilter durchgelassen, das so ausgewählt wird, daß das erregende Licht schon in einer dünnen Schicht der fluoreszierenden Lösung bei schwächsten zu messenden Konzentrationen absorbiert wird[1]). Auf solche Weise gewinnt man den Vorteil, daß die absorbierte Energie bei

[1]) Bei hohen Konzentrationen der fluoreszierenden Farbstoffe, z. B. $5 . 10^{-2}$ von Fluorescein, ist die Dicke der fluoreszierenden Schicht schon von der Größenordnung der Wellenlänge des absorbierten Lichtes. Bei noch höheren Konzentrationen der Lösung, fast gleichzeitig mit dem Verschwinden der merklichen Fluoreszenz, entsteht metallische Reflexion. Im NH_4OH kann man eine 50proz. Lösung von Fluorescein mit schöner grüner metallischer Reflexion bekommen. Die besonderen Bedingungen, in denen sich die Molekeln des gelösten Farbstoffs in der dünnen Schicht an der Oberfläche befinden, können vielleicht auch die Eigenschaften der Fluoreszenz (z. B. ihre Polarisation) beeinflussen.

allen Konzentrationen konstant bleibt. Die Messungen der Fluoreszenz sind im langwelligen Teile des Fluoreszenzbandes wieder spektralphotometrisch ausgeführt. Da die Beleuchtung durch blaues oder grünes Licht geschieht, so ist auch die Korrektion für zerstreutes Licht vermieden. Als Vergleichslichtquelle dient dieselbe Lampe, durch welche die Fluoreszenz erregt wird. — Die Methode erlaubt, schnell die relativen Werte des Fluoreszenzvermögens bei verschiedenen Konzentrationen zu finden.

Als Lichtquelle wurde eine „Pointolite"-Lampe (Ediswan) gebraucht (100 K., 220 Volt Gleichstrom). Die Energieverteilung wurde durch Vergleich mit einer Hefnerkerze ermittelt. Die entsprechende Kurve kann gut durch die Formel der grauen Strahlung:

$$J_\lambda . d\lambda = Q . \lambda^{-5} . e^{-\frac{5{,}27}{\lambda}} . d\lambda \qquad (4)$$

(λ in μ) ausgedrückt werden. In der Tabelle 1 sind die Verhältnisse R der beobachteten zu den nach (4) berechneten Werten angeführt.

Tabelle 1.

$\lambda (m\mu)$	460	473	488	505	524	573	605	647
R	1,00	1,02	1,00	0,97	1,05	1,04	1,03	1,01

Resultate. Für die beiden letzten Methoden *b* und *c* erscheint es wichtig, festzustellen, inwieweit die Energieverteilungskurve des Fluoreszenzbandes von der Konzentration abhängig ist. Zu diesem Zwecke wurde die Energieverteilung im langwelligen Teile der Fluoreszenzkurve gemessen. Es ist dabei angenommen, daß die Unveränderlichkeit dieses Teiles der Kurve als Merkmal der Unveränderlichkeit in ihren anderen Gebieten dienen kann. Es wurde gefunden, daß es im Intervall der Konzentrationen, wo schon sehr bedeutende Verminderung von K stattfindet, keine merkliche Veränderung der Fluoreszenzkurve gab. In der Tabelle 2 sind zwei Beispiele für Fluorescein angeführt. Das Verhältnis r der

Tabelle 2. Fluorescein.

Im Wasser		Im Methylalkohol	
$c_1 = 5 . 10^{-5}$	$c_2 = 4{,}4 . 10^{-3}$	$c_1 = 1{,}25 . 10^{-4}$	$c_2 = 2{,}5 . 10^{-2}$
λ	r	λ	r
524 $m\mu$	0,215	524 $m\mu$	0,135
535	0,240	535	0,136
546	0,211	546	0,126
559	0,220	559	0,132
573	0,210	—	—

Intensitäten bei zwei Konzentrationen c_1 und c_2 schwankt nur innerhalb der Grenzen der Messungsfehler, obwohl K sich im ersten Beispiel bis auf den fünften, im zweiten beinahe auf den achten Teil vermindert. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für andere untersuchte Farbstoffe erhalten, sie schließen natürlich die Möglichkeit nicht aus, daß bei noch größeren Konzentrationen die Fluoreszenzkurve sich ändern wird; dort sind aber die Messungen sehr schwierig.

Tabelle 3. Fluorescein [1]).

Im Wasser $K_0 = 0{,}71$		Im Glycerin $K_0 = 0{,}71$		Im Methylalkohol $K_0 = 0{,}70$		Im Äthylalkohol		Im Isobutylalkohol	
c	$\frac{K}{K_0}$	c	$\frac{K}{K_0}$	c	$\frac{K}{K_0}$	c	$\frac{K}{K_0}$	c	$\frac{K}{K_0}$
$0{,}175 \cdot 10^{-3}$	1,00	$0{,}115 \cdot 10^{-3}$	0,98	$0{,}37 \cdot 10^{-3}$	0,97	$0{,}58 \cdot 10^{-3}$	0,98	$0{,}37 \cdot 10^{-3}$	0,98
0,418	1,04	0,36	1,00	0,85	1,00	1,2	0,98	2,6	1,00
0,66	0,96	0,84	1,02	1,75	1,01	2,1	1,00	4,47	0,84
1,12	0,81	2,6	0,78	3,74	1,00	3,0	0,98	6,0	0,58
1,57	0,69	4,6	0,66	6,1	0,72	4,2	0,95	7,4	0,45
2,00	0,57	6,9	0,52	8,6	0,51	5,5	0,79	9,0	0,31
2,82	0,39	9,0	0,40	11,3	0,36	7,0	0,68	10,9	0,205
4,60	0,18	12,4	0,26	13,4	0,27	11,0	0,45	25,0	0,035
6,80	0,072	—	—	15,9	0,20	13,0	0,32	—	—
9,10	0,040	—	—	19,4	0,13	16,6	0,21	—	—
—	—	—	—	25,0	0,07	23	0,11	—	—
—	—	—	—	—	—	30	0,071	—	—
—	—	—	—	—	—	38	0,048	—	—
—	—	—	—	—	—	48	0,021	—	—

Tabelle 4. Rhodamin B extra (Bayer).

Im Methylalkohol		Im Aceton $K_0 = 0{,}33$	
c	$\frac{K}{K_0}$	c	$\frac{K}{K_0}$
$0{,}45 \cdot 10^{-3}$	1,00	$0{,}088 \cdot 10^{-3}$	1,00
1,0	1,00	0,35	1,00
3,0	0,90	0,80	1,00
4,7	0,81	1,46	0,97
9,4	0,57	8,8	0,64
11,4	0,50	11,5	0,57
13,3	0,41	15,0	0,43
16,0	0,36	18,7	0,35
18,4	0,29	21,0	0,32
21,5	0,23	50,0	0,04
25,8	0,16	—	—

[1]) Zu 20 cm³ der Mutterlösung von der Konzentration von etwa $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ wurde 1 cm³ der wässerigen Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,916) zugefügt.

In den Tabellen 3, 4 und 5 sind die Resultate der Messungen von K bei verschiedenen Konzentrationen zusammengestellt.

Tabelle 5.

Eosin El (Bayer) im Wasser $K_0 = 0{,}15$		Eosin S (Bayer) im Wasser $K_0 = 0{,}08$	
c	$\frac{K}{K_0}$	c	$\frac{K}{K_0}$
$0{,}023 \cdot 10^{-3}$	1,00	$0{,}35 \cdot 10^{-3}$	1,00
0,14	1,00	0,82	0,95
0,37	1,00	1,7	0,81
0,81	0,88	3,4	0,61
1,45	0,77	5,1	0,45
2,44	0,67	8,0	0,29
4,20	0,49	10,0	0,22
6,20	0,37	25,0	0,036
9,80	0,20	—	—

Die in den Tabellen aufgeführten Zahlen der absoluten Fluoreszenzausbeute K_0 sind nach der Methode a) oder b) bestimmt. Fast alle Messungen dieser Tabellen wurden nach Methode c) ausgeführt. Sie stützen sich aber auf Vorversuche nach den beiden ersten Methoden, denn nur diese erlauben angenähert zu bestimmen, bei welcher Konzentration die Auslöschung anfängt und wo die Anwendbarkeit der Methode c) beginnt. Bei der Wahl allzu verdünnter Lösungen als Ausgangskonzentration nach Methode c) würde man anfangs wegen der Vergrößerung der absorbierten Energie ein scheinbares Anwachsen von K beobachten. Umgekehrt würde man mit einer zu konzentrierten Ausgangslösung die kritische Konzentration, bei der die Auslöschung anfängt, überschreiten. Deswegen wurde das für Methode c) erlaubte Gebiet zuerst nach den Methoden a) und b) untersucht. So z. B. wurden für Fluorescein im Glycerin nach Methode b) für verdünnte Lösungen folgende absoluten Werte K_0 erhalten (Tabelle 6).

Tabelle 6.

c	$2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$8{,}3 \cdot 10^{-4}$
K_0	0,70	0,73	0,71	0,70	0,75

K_0 bleibt in weiten Grenzen, $2 \cdot 10^{-6}$ bis $8{,}3 \cdot 10^{-4}$, praktisch unverändert und die in der Tabelle 3 ausgewählte Ausgangskonzentration für Methode c) im Falle von Glycerinlösung ist erlaubt.

Das Zahlenmaterial der Tabellen 3, 4, 5 ist in den Fig. 1, 2 und 3 graphisch dargestellt. Als Ordinaten sind dabei die negativen Werte der

Briggschen Logarithmen von K/K_0 gewählt. Im Falle des Fluoresceins in Alkoholen (Fig. 1) sieht man besonders deutlich, daß es keine merkliche Veränderung bis zu einer bestimmten Konzentration c_0 gibt[1]). In

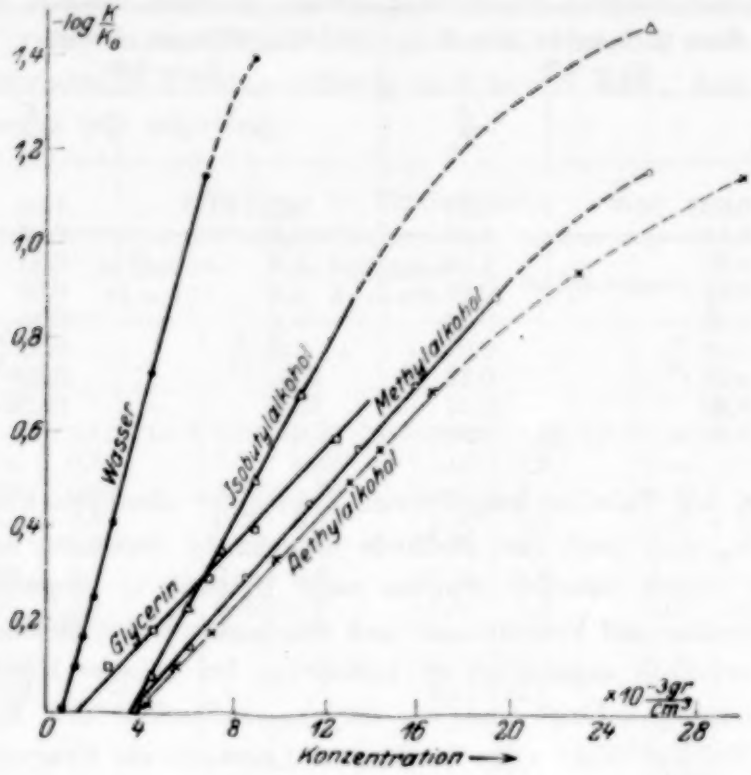


Fig. 1. Fluorescein.

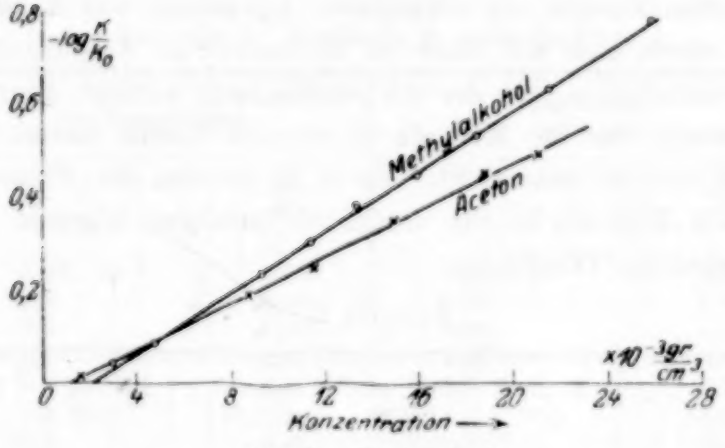


Fig. 2. Rhodamin B.

anderen Fällen ist das wegen der Dimensionen der Zeichnung nicht so augenscheinlich. Von der kritischen Konzentration an beginnen die

[1]) Bei näherer Betrachtung der Tabellen kann man dem Übergangsgebiet nachspüren.

Kurven schnell anzusteigen, die recht gut durch gerade Linien dargestellt werden können. Nur bei sehr großer Änderung von K sind die Abweichungen von dieser Geradlinigkeit merklich. Von der Konzentration c_0 an kann also das Gesetz der Auslöschung der Fluoreszenz im Hauptintervall durch die Formel

$$K = K_0 e^{-\alpha(c-c_0)} \tag{5}$$

ausgedrückt werden. Die von F. Perrin gefundene Formel

$$K = K_0 e^{-\alpha c}$$

kann daher als spezieller Fall für kleine c_0 betrachtet werden.

In älteren Arbeiten[1]) wurde manchmal die Vermutung ausgesprochen, daß die Auslöschung der Fluoreszenz in Farbstofflösungen wenigstens teilweise durch den Dissoziationsgrad bestimmt wird. Die diesbezüglichen Vorstellungen gründeten sich hauptsächlich auf einen meistens qualitativ festgestellten Parallelismus zwischen Auslöschung und Leitfähigkeit der entsprechenden Lösungen. Die gegenwärtigen Vorstellungen über die „elektrolytische Dissoziation“[2]) sind einer solchen Deutung der Auslöschung weniger günstig, da der Begriff des Dissoziationsgrades seinen klaren Inhalt verloren hat. Für vier untersuchte Lösungen habe ich die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen, um zu sehen, inwieweit man von einem Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und Auslöschung sprechen kann. In der Tabelle 7 sind einige Ergebnisse zusammengestellt, indem die molekulare Leitfähigkeit A für verschiedene Konzentrationen aufgeführt ist.

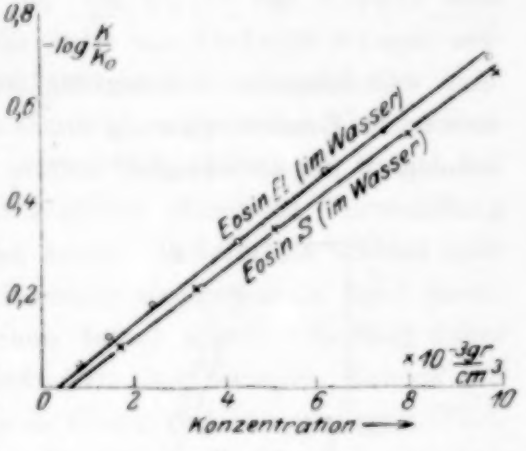


Fig. 3.

Die entsprechenden Werte von A für Fluorescein im Methylalkohol sind graphisch in der Fig. 4 dargestellt, dabei ist zur besseren Übersichtlichkeit auch die Kurve der Auslöschung der Fluoreszenz nach der Tabelle 3 aufgetragen. Der Vergleich der Tabelle 7 mit den Tabellen 4 und 5, so auch Fig. 4 zeigen, daß beide Vorgänge ganz verschieden verlaufen. Dem Gebiet der starken Auslöschung der Fluoreszenz entspricht

[1]) Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, l. c.

[2]) Vgl. die Berichte von F. Auerbach und E. Hückel im ersten und dritten Bande der „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“ 1922, 1924.

Tabelle 7.

Rhodamin B im Aceton		Eosin El im Wasser		Eosin S im Wasser	
c	A	c	A	c	A
$0{,}25 \cdot 10^{-3}$	38,5	$0{,}012 \cdot 10^{-3}$	600	$0{,}006 \cdot 10^{-3}$	670
0,70	28,7	0,032	325	0,017	620
1,5	25,9	0,17	255	0,037	480
4,0	20,2	0,33	250	0,093	415
7,0	17,7	0,58	233	0,20	300
10,0	14,4	2,77	220	0,80	290
—	—	5,1	210	1,66	278
—	—	7,5	198	3,20	260
—	—	14,3	184	5,10	243
—	—	20,0	179	7,20	225
—	—	25,0	170	9,7	213
—	—	—	—	14,3	200
—	—	—	—	20,0	190
—	—	—	—	25,0	182

eine sehr langsame Veränderung der Leitfähigkeit und umgekehrt. Der kritischen Konzentration c_0 der Auslöschung entspricht auch keine Besonderheit der Leitfähigkeitskurve.

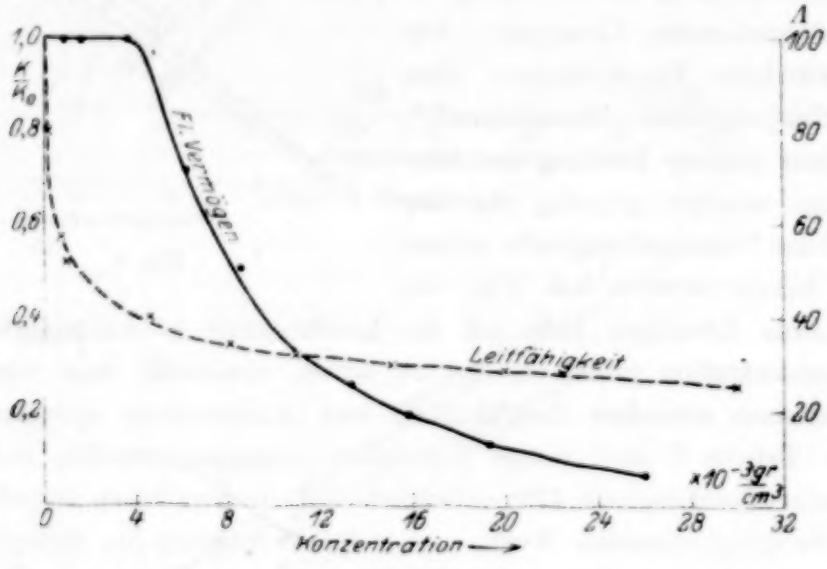


Fig. 4.

Es ist längst bemerkt worden [1]), daß verschiedene Neutralsalze, Basen und Säuren auslöschend auf fluoreszierende Flüssigkeiten wirken können. Es ist dabei immer unsicher, ob diese Wirkung chemischen Ursprungs ist, oder vielleicht in einigen Fällen wenigstens etwas der

[1]) Z. B. E. Buckingham, ZS. f. phys. Chem. **19**, 129, 1894; H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie **4**, l. c.

Auslöschung der Fluoreszenz in Dämpfen Analoges vorliegt. Ich habe auch einige orientierende Versuche in dieser Richtung angestellt. Es zeigte sich, daß auch die Beimischung anderer Farbstoffe auslöschend wirken kann. Wenn z. B. zur wässerigen Fluoresceinlösung Aesculinum zugefügt wurde, das keine merkliche Absorption im Sichtbaren aufweist, so wurde die Helligkeit der Fluoreszenz von Fluorescein stark vermindert. In der Tabelle 8 sind die relativen Werte der Fluorescenzausbeute von Fluorescein im Wasser $1 \cdot 10^{-4}$ bei Zufügung von Aesculinum angeführt.

Tabelle 8.

c	0	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	$7{,}2 \cdot 10^{-3}$
K/K_0 . . .	1	0,90	0,80	0,62

Diese Zahlen sind auch gut durch die Formel (5) wiedergegeben. Versuche, analoge Erscheinungen zu der von Cario und Franck entdeckten sensibilisierten Fluoreszenz im Falle von Farbstofflösungen aufzufinden, haben bis jetzt zu keinem endgültigen Resultat geführt.

Diskussion der Ergebnisse. Die oben angedeutete Unveränderlichkeit des Fluoreszenzbandes bei großen Konzentrationen zeigt, daß unter diesen Bedingungen keine beträchtliche chemische Verwandlung der Molekeln des Farbstoffs stattfinden kann. Andererseits scheint auch die elektrolytische Deutung der Auslöschung wenigstens in ihrer primitiven Form zweifelhaft, wie oben schon betont wurde. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß das Zusammentreffen einer erregten Molekel mit einer anderen, unerregten, ebenso wie in Gasen und Dämpfen, zum Übergang der Quantenenergie der erregten Molekel in die kinetische Energie der getroffenen Molekeln führen kann, ohne irgendwelche tiefgehende Veränderungen der Molekeln. Das Verhalten der schweren Molekeln des Farbstoffs in Lösung unterscheidet sich aber natürlich in mancher Hinsicht von dem Verhalten der Gasmolekeln. Die Fluoreszenzausbeute in verdünnten Lösungen kann große Werte erreichen (mehr als 0,7 im Falle von Fluorescein), d. h. die Molekeln des Lösungsmittels üben keine oder sehr kleine auslöschende Wirkung auf die Fluoreszenz der Farbstoffmolekeln aus, vielmehr schützen sie sie vor der Auslöschung. Das Lösungsmittel beeinflußt andererseits stark die Eigenschaften der Fluoreszenz, die Lage des Fluoreszenzbandes, ihre Polarisation und die Lebensdauer τ des erregten Zustandes der Molekeln. Die bekannten Versuche von Wiedemann und Schmidt[1]), so auch kürzlich angestellte Versuche

[1]) Die betreffende Literatur findet sich in H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie **4**, 1022 ff.

von F. Perrin[1]) zeigen, daß im allgemeinen mit wachsender Zähigkeit des Lösungsmittels die Fluoreszenz in Phosphoreszenz übergeht und dementsprechend wächst die Lebensdauer der erregten Molekeln. Von den „Zusammenstößen" der gelösten schweren Molekeln miteinander kann man nur im beschränkten Sinne sprechen. In verdünnten Lösungen müssen diese Molekeln Brownsche Bewegung ausführen und „Zusammenstöße" können nur durch Diffusion bewirkt werden. Wenn die zur Verfügung stehende Zeit groß genug ist, kann man entsprechende statistische Gesetze aufstellen. In unserem Falle ist diese bestimmende Zeit gleich der kurzen Lebensdauer τ der erregten Molekel des Farbstoffs. Die mittlere Gesamtverschiebung der Brownschen Teilchen ist nach der Einsteinschen Formel[2]):

$$s_0 = \sqrt{6 D t},$$

wo D der Diffusionskoeffizient und t die Zeit ist.

Für uns ist von Belang die Zeit der Lebensdauer τ, d. h.

$$s_0 = \sqrt{6 D \tau}. \tag{6}$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die hervorgehobene erregte Molekel in verdünnter Lösung von einer anderen Molekel eine Entfernung hat, die zwischen s und $s + ds$ liegt, ist dem Ausdruck $s^2 . c$ proportional (c = Konzentration). Zu Zusammenstößen in verdünnten Lösungen können nur diejenigen Molekeln beitragen, deren Verschiebung größer oder gleich s wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür wird

$$\int_s^\infty \sqrt{\frac{1}{\sqrt{2\pi s_0^2}}} e^{-\frac{s^2}{s_0^2}} ds$$

und im allgemeinen, wie leicht zu sehen ist, wird die Zahl der „Zusammenstöße" bei verdünnten Lösungen einfach der Konzentration proportional, da die Bewegungen nur durch Lösungsmittel in diesem Falle reguliert sind. Der Proportionalitätfaktor ist außerordentlich klein, da es keine merkliche Auslöschung gibt, wie die Erfahrung lehrt.

Die wirklichen Zusammenstöße, die die Brownschen Schwebungen der schweren Molekeln stark beeinflussen, kann man in erster Annäherung dann erwarten, wenn der mittlere Abstand zwischen den benachbarten Molekeln der mittleren Verschiebung s_0 (6) gleich wird. Nur dann

[1]) F. Perrin, C. R. **178**, 2252, 1924.

[2]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 549, 1905; **19**, 371, 1906; siehe auch Ostwalds Klassiker 199.

können genügend häufige Zusammenstöße eintreten. Dieser mittlere Abstand kann durch

$$d = \sqrt[3]{\frac{1}{n}} = \sqrt[3]{\frac{M}{Nc}} \tag{7}$$

ausgedrückt werden, wo n die Zahl der im Kubikzentimeter gelösten Molekeln, N die Loschmidtsche Zahl, M das Molekulargewicht ist. Wenn $d > s_0$ ist, so können während der Zeit τ die „Zusammenstöße" nur äußerst selten stattfinden. Wenn $d < s_0$ ist, hat man schon das Recht von Zusammenstößen und mittlerer Zeit T zwischen zwei nacheinanderfolgenden Zusammenstößen zu sprechen. Die Bedingung

$$d = s_0: \quad \sqrt[3]{\frac{M}{Nc}} = \sqrt{6\,D\,\tau} \tag{8}$$

bestimmt angenähert die kritische Konzentration c_0. Umgekehrt kann man diese Konzentration c_0 zur Bestimmung von τ benutzen:

$$\tau = \left(\frac{c_0 \cdot N}{M}\right)^{-2/3} \cdot \frac{1}{6\,D}. \tag{9}$$

Diese Überschlagrechnung ist allerdings nicht streng und kann nur als erste Annäherung betrachtet werden. In Wirklichkeit muß gewiß ein stetiger Übergang durch c_0 existieren, der sich aber der Beobachtung entzieht.

Die Diffusionskoeffizienten einiger Farbstoffe in Wasser sind von Herzog und Polotzky[1]) bestimmt. Für Rhodamin B bei 7,4° ist $D = 2{,}74 \cdot 10^{-6}$ CGS, $M = 478{,}5$; für Fluorescein und Eosin sind diese Werte nicht bestimmt. Näherungsweise kann man nach der von Herzog und Polotzky angeführten Formel:

$$D = \frac{6{,}3}{\sqrt{M}} \cdot \frac{1}{86400}$$

die Ordnung der betreffenden Koeffizienten schätzen: für Fluorescein ($M = 332$) ist $D \sim 4 \cdot 10^{-6}$ und für Eosin ($M = 692$) $D \sim 2{,}8 \cdot 10^{-6}$. Um D für andere Lösungsmittel zu bestimmen, wird angenommen, daß D der Zähigkeit η umgekehrt proportional sei[2]). Auf solche Weise wurden nach Formel (9) die Werte von τ berechnet, die in der Tabelle (9) zusammengestellt sind.

In der Tabelle sind die relativen Werte η der Zähigkeit des Lösungsmittels auf Wasser bezogen aufgeführt, die Diffusionskoeffizienten D, die

[1]) R. O. Herzog u. A. Polotzky, ZS. f. phys. Chem. **87**, 449, 1914.
[2]) Vgl. Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle, 1912, S. 65.

Tabelle 9.

Farbstoff	Lösungsmittel	η	D	c_0	τ
Fluorescein	Methylalkohol	0,6	$6{,}7 \cdot 10^{-6}$	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$0{,}8 \cdot 10^{-8}$
"	Äthylalkohol	1,2	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$
"	Isobutylalkohol	3,9	$1 \cdot 10^{-6}$	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$
"	Wasser	1	$4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$
"	Glycerin	500(?)	$8 \cdot 10^{-3}$(?)	$9 \cdot 10^{-4}$(?)	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
Rhodamin	Aceton	0,3	$9{,}2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$
"	Methylalkohol	0,6	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$
Eosin S	Wasser	1	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$(?)	$4 \cdot 10^{-4}$(?)	$12 \cdot 10^{-8}$

in der oben angedeuteten Weise geschätzt sind und die kritischen Konzentrationen c_0, die durch graphische Konstruktion (Fig. 1, 2, 3) als Schnittpunkte der c-Achse mit der Geraden bestimmt sind. Alle benutzten Lösungsmittel außer Wasser waren nicht rein genug, so daß η sehr ungenau bekannt ist. Im Falle von Glycerin ist η wegen Beimischung von Wasser besonders unsicher. In diesem Falle wie auch bei Eosin S im Wasser konnte auch c_0 nicht genau genug bestimmt werden.

Die erhaltenen Werte von τ für wenig zähe Flüssigkeiten sind von der Größenordnung 10^{-8} sec, d. h. sie stimmen gut überein mit bisherigen Kenntnissen über „Anklingungszeit" und „Abklingungszeit" von fluoreszierenden wenig zähen Flüssigkeiten. Derselbe Wert der Lebensdauer wurde auf verschiedene Weise im allgemeinen für angeregte Atome und Molekeln gemessen oder berechnet. Der große Wert von τ im Glycerin stimmt, obwohl er sehr unsicher ist, mit dem oben erwähnten Übergang der Fluoreszenz in Phosphoreszenz bei zähen Flüssigkeiten überein.

Wenn die kritische Grenze von c_0 überschritten ist, die nach unserer Annahme in erster Annäherung durch τ und D bestimmt wird, so sind die Zusammenstöße der erregten Molekeln häufig genug, sie folgen aber jetzt einem neuen, unbekannten Gesetze, das man nur probeweise unter willkürlichen Annahmen aufstellen kann. Es sei T die mittlere Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen; sie wird durch Eigenschaften des Lösungsmittels und die Konzentration $c - c_0$ bestimmt. Bei nicht zu hohem c nehmen wir an, daß

$$T = \frac{x}{c - c_0} \tag{10}$$

sei, wo x vom Lösungsmittel und von den Eigenschaften der gelösten Molekeln abhängt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß irgend eine gelöste Molekel mit einer erregten Molekel zur Zeit zwischen t und $t + dt$ zu-

sammenstößt, sei $\frac{e^{-\frac{t}{T}} \cdot dt}{T}$. Die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße im Zeitintervall t und $t + \tau$ wird daher:

$$\int_t^{t+\tau} \frac{e^{-\frac{t}{T}} dt}{T} = e^{-\frac{t}{T}} \left(1 - e^{-\frac{t}{T}}\right);$$

t kann dabei alle Werte von 0 bis ∞ haben. Die gesamte Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße während τ wird also:

$$W = \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{T}} \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T}}\right) . dt = 1 - e^{-\frac{\tau}{T}}.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß kein Zusammenstoß während der Zeit τ stattfindet, wird dementsprechend

$$1 - W = e^{-\frac{\tau}{T}}\ ^{1}).$$

Nach der gemachten Annahme ist K (Fluoreszenzausbeute) dieser Wahrscheinlichkeit proportional, d. h.

$$K = K_0 e^{-\frac{\tau}{T}} = K_0 e^{-\frac{\tau(c-c_0)}{x}}, \qquad (11)$$

was mit (5) in Übereinstimmung steht. Dabei ist

$$\alpha = \frac{\tau}{x}.$$

Aus der Neigung der Geraden in Fig. 1, 2, 3 kann man α finden. So z. B. erhält man im Falle von Fluorescein im Wasser

$$\tau = 4{,}2 \,.\, 10^{-2} \,.\, x.$$

Wenn das Lösungsmittel beseitigt gedacht würde, so würde nach der Gastheorie[2]):

$$x' = \frac{1}{\sigma^2} \frac{M}{4N} \sqrt{\frac{M}{\pi \,.\, k \,.\, \theta \,.\, N}}$$

sein, wo σ dem „Durchmesser" der zusammenstoßenden Molekeln entspricht, k die Boltzmannsche Konstante und θ die absolute Temperatur ist. Bei Zimmertemperatur hat x' für Fluorescein den Wert $9{,}2 \,.\, 10^{-27}$. Nun ist zweifellos $x > x'$. Es wird also in unserem Falle

$$\tau \sigma^2 > 3{,}9 \,.\, 10^{-24}.$$

---

[1]) Ähnliche Überlegungen vgl. bei L. A. Turner, Phys. Rev. **23**, 464, 1924; wegen der Beeinflussung von τ durch das Lösungsmittel muß man sich in unserem Falle mit Mittelwerten von τ begnügen. Wenn nicht jeder Stoß vom strahlungslosen Übergange begleitet wird, so wird der Ausdruck für K im allgemeinen komplizierter, als (11). (Vgl. auch bei L. A. Turner.)

[2]) L. Boltzmann, Gastheorie, 1. Teil, S. 69, 1910.

Ist σ von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-7}$, so wird

$$\tau > 3{,}9 \cdot 10^{-10}$$

in Übereinstimmung mit der Tabelle 9.

Die Abweichungen vom Gesetz (11) bei großer Verminderung der Fluoreszenz sind nicht verwunderlich, da bei großen relativen Konzentrationen der einfache Ansatz (10) seine Gültigkeit verliert.

Die Betrachtung der gelösten schweren Molekeln des Farbstoffs in verdünnten Lösungen als Brownsche Teilchen kann mit Nutzen zum näheren Verständnis der Polarisation der Fluoreszenz in Lösungen und ihrer Abhängigkeit von der Zähigkeit, so auch zur Schätzung von τ gebraucht werden, wie die einfache Überschlagrechnung auf Grund der Einsteinschen Formel für die Rotationsbewegung der Brownschen Teilchen zeigt [1]).

Zusammenfassung.

1. Bei Auslöschung der Fluoreszenz von Farbstofflösungen großer Konzentrationen erleidet die Energieverteilungskurve der Fluoreszenz keine merklichen Veränderungen, was eine einfache Methode der Messung dieser Auslöschung ermöglicht.

2. In untersuchten Fällen fängt die Auslöschung praktisch bei einer bestimmten Konzentration c_0 an und geht weiter nach dem einfachen Gesetz $K = K_0 e^{-\alpha(c-c_0)}$. Die Abweichungen von diesem Gesetz sind nur bei sehr großer Verkleinerung von K merklich.

3. Die Kurven der Auslöschung und der Leitfähigkeit derselben Farbstofflösungen zeigen keinen Parallelismus, was gegen eine elektrolytische Deutung der Auslöschung spricht.

4. Eine vorläufige Deutung der Erscheinungen durch Heranziehen der Vorstellungen der Theorie der Brownschen Bewegung wird vorgeschlagen; nach dieser Deutung ist der Vorgang vor allem durch die Lebensdauer der erregten Molekeln bestimmt.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Laboratorium des Moskauer Wissenschaftlichen Instituts ausgeführt. Dem Direktor desselben, Herrn Prof. Dr. P. P. Lasareff, möchte ich auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank für die bereitwillige Überlassung aller nötigen Mittel aussprechen.

Moskau, Dezember 1924.

[1]) Die diesbezüglichen Ausrechnungen von W. L. Lewschin sollen demnächst erscheinen.

Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren.

Von **W. Pauli** jr. in Hamburg.

(Eingegangen am 16. Januar 1925.)

Es wird, namentlich im Hinblick auf den Millikan-Landéschen Befund der Darstellbarkeit der Alkalidubletts durch relativistische Formeln und auf Grund von in einer früheren Arbeit erhaltenen Resultaten, die Auffassung vorgeschlagen, daß in diesen Dubletts und ihrem anomalen Zeemaneffekt eine klassisch nicht beschreibbare Zweideutigkeit der quantentheoretischen Eigenschaften des Leuchtelektrons zum Ausdruck kommt, ohne daß hierbei die abgeschlossene Edelgaskonfiguration des Atomrestes in Form eines Rumpfimpulses oder als Sitz der magneto-mechanischen Anomalie des Atoms beteiligt ist. Sodann wird versucht, diesen als provisorische Arbeitshypothese eingenommenen Standpunkt trotz ihm entgegenstehender prinzipieller Schwierigkeiten auch bei anderen Atomen als den Alkalien in seinen Konsequenzen möglichst weit zu verfolgen. Dabei zeigt sich zunächst, daß er es im Gegensatz zur üblichen Auffassung ermöglicht, im Falle eines starken äußeren Magnetfeldes, wo von den Kopplungskräften zwischen Atomrest und Leuchtelektron abgesehen werden kann, diesen beiden Teilsystemen hinsichtlich der Anzahl ihrer stationären Zustände sowie der Werte ihrer Quantenzahlen und ihrer magnetischen Energie keine anderen Eigenschaften zuzuschreiben als dem freien Atomrest bzw. dem Leuchtelektron bei den Alkalien. Auf Grund dieses Ergebnisses gelangt man ferner zu einer allgemeinen Klassifikation jedes Elektrons im Atom durch die Hauptquantenzahl n und zwei Nebenquantenzahlen k_1 und k_2, zu denen bei Anwesenheit eines äußeren Feldes noch eine weitere Quantenzahl m_1 hinzutritt. In Anknüpfung an eine neuere Arbeit von E. C. Stoner führt diese Klassifikation zu einer allgemeinen quantentheoretischen Formulierung des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom.

§ 1. Die Permanenz der Quantenzahlen (Aufbauprinzip) bei Komplexstruktur und Zeemaneffekt. In einer früheren Arbeit[1]) wurde hervorgehoben, daß die übliche Vorstellung, nach der die inneren abgeschlossenen Elektronenschalen im Atom in Form von Rumpfimpulsen und als eigentlicher Sitz der magneto-mechanischen Anomalie an der Komplexstruktur der optischen Spektren und ihrem anomalen Zeemaneffekt wesentlich beteiligt sein sollen, zu verschiedenen ernstlichen Schwierigkeiten Anlaß gibt. Hierdurch wird es nahe gelegt, dieser Vorstellung die andere gegenüber zu stellen, daß insbesondere die Dublettstruktur der Alkalispektren sowie ihr anomaler Zeemaneffekt in einer klassisch nicht beschreibbaren Zweideutigkeit der quantentheoretischen Eigenschaften des Leuchtelektrons seine Ursache hat. Diese Auffassung stützt sich über-

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 373, 1925. Am Schlusse dieser Arbeit ist auf die vorliegende Note Bezug genommen.

dies besonders auf den Befund von Millikan und Landé, daß die optischen Dubletts der Alkalien den Relativitätsdubletts in den Röntgenspektren analog sind und ihre Größe durch eine relativistische Formel bestimmt ist.

Indem wir nun diesen Standpunkt weiter verfolgen, werden wir, ebenso wie es bei den Röntgenspektren von Bohr und Coster durchgeführt wurde, in den zur Emission der Alkalispektren gehörigen stationären Zuständen dem Leuchtelektron neben der Hauptquantenzahl n zwei Nebenquantenzahlen k_1 und k_2 zuordnen. Die erste (gewöhnlich schlechtweg mit k bezeichnete) Quantenzahl k_1 hat die Werte 1, 2, 3, ... bei den s, p, d, ... Termen und ändert sich bei erlaubten Übergangsprozessen um eine Einheit; sie bestimmt die Größe der Zentralkraftwechselwirkung des Leuchtelektrons mit dem Atomrest. Die zweite Quantenzahl k_2 ist bei den beiden Termen eines Dubletts (z. B. p_1 und p_2) gleich $k_1 - 1$ und k_1; bei den Übergangsprozessen ändert sie sich um ± 1 oder 0 und bestimmt die Größe der (nach Landé mit Rücksicht auf das Eindringen des Leuchtelektrons in das Gebiet des Atomrestes modifizierten) Relativitätskorrektion. Definieren wir mit Sommerfeld die Gesamtimpuls-Quantenzahl j des Atoms allgemein als den zum betrachteten stationären Zustand gehörigen Maximalwert der die Impulskomponente parallel zu einem äußeren Felde bestimmenden Quantenzahl m_1 (gewöhnlich schlechtweg mit m bezeichnet), so ist bei den Alkalien zu setzen $j = k_2 - {}^1/_2$. Die Anzahl der stationären Zustände im Magnetfeld bei gegebenem k_1 und k_2 ist $2j + 1 = 2k_2$, die Anzahl dieser Zustände für beide Dubletterme mit gegebenem k_1 zusammengenommen gleich $2(2k_1 - 1)$.

Wenn wir nun den Fall starker Felder (Paschen-Back-Effekt) betrachten, so können wir neben k_1 und der eben genannten Quantenzahl m_1, statt k_2 auch eine magnetische Quantenzahl m_2 einführen, die direkt die Energie des Atoms im Magnetfeld, das ist die Komponente des magnetischen Moments des Leuchtelektrons parallel dem Felde, angibt. Den beiden Termen des Dubletts entsprechend, hat sie die Werte $m_1 + {}^1/_2$ und $m_1 - {}^1/_2$. Ebenso wie in der Dublettstruktur der Alkalispektren die „Anomalie der Relativitätskorrektion“ zum Ausdruck kommt (für deren Größe ist eine andere Quantenzahl maßgebend wie für die Größe der Zentralkraft-Wechselwirkungsenergie von Leuchtelektron und Atomrest), tritt in den Abweichungen des Zeemantypus vom normalen Lorentzschen Triplett die zur eben genannten Anomalie analoge „magneto-mechanische Anomalie“ in Erscheinung (für die Größe des magnetischen Momentes

des Leuchtelektrons ist eine andere Quantenzahl maßgebend wie für die des Impulsmomentes). Offenbar hängt das Auftreten von halben (effektiven) Quantenzahlen und der durch dasselbe formal bedingte Wert $g = 2$ des Aufspaltungsfaktors beim s-Term der Alkalien aufs engste mit der Zweifachheit der Termniveaus zusammen. Wir wollen hier jedoch keine nähere theoretische Analyse dieses Sachverhaltes versuchen und den folgenden Betrachtungen den Zeemaneffekt der Alkalien als Erfahrungstatsache zugrunde legen.

Ohne uns zunächst um die sogleich näher zu erörternden, der in Rede stehenden Auffassung entgegenstehenden Schwierigkeiten zu kümmern, versuchen wir nun, diese formale Klassifikation des Leuchtelektrons durch die vier Quantenzahlen n, k_1, k_2, m_1 auch auf kompliziertere Atome als die der Alkalien zu übertragen. Da zeigt es sich, daß wir auf Grund dieser Klassifikation im Gegensatz zur üblichen Auffassung an der Permanenz der Quantenzahlen (Aufbauprinzip) auch bei der Komplexstruktur der Spektren und dem anomalen Zeemaneffekt vollständig festhalten können. Dieses von Bohr aufgestellte Prinzip besagt, daß bei Anlagerung eines weiteren Elektrons an ein (im ganzen möglicherweise geladenes) Atom die Quantenzahlen der schon gebundenen Elektronen dieselben Werte behalten, die ihnen im zugehörigen stationären Zustand des freien Atomrestes zukommen.

Betrachten wir vorerst speziell die Erdalkalien. Das Spektrum besteht hier aus einem Einfach- und einem Triplettsystem. Den Quantenzuständen mit einem bestimmten Werte der Quantenzahl k_1 des Leuchtelektrons entsprechen dabei beim ersteren System insgesamt $1 \cdot (2k_1 - 1)$, beim letzteren System insgesamt $3 \cdot (2k_1 - 1)$ stationäre Zustände im äußeren Magnetfeld. Man hat dies bisher so interpretiert, daß in starken Feldern dem Leuchtelektron in jedem Falle $2k_1 - 1$ Stellungen entsprechen, während der Atomrest im ersteren Falle einer, im letzteren Falle dreier Stellungen fähig ist. Die Anzahl dieser Stellungen ist offenbar verschieden von der Anzahl 2 der Stellungen des freien Atomrestes (alkaliähnlicher s-Term) im Felde. Von Bohr wurde dieser Sachverhalt als „Zwang" bezeichnet, der nicht mit der Wirkung äußerer Kraftfelder analog ist[1]). Wir können nun aber einfach die im ganzen $4(2k_1 - 1)$ Zustände des Atoms dahin interpretieren, daß dem Atomrest nach wie vor zwei Zustände im Felde zukommen und dem Leuchtelektron wie bei den Alkalien $2(2k_1 - 1)$ Zustände.

[1]) Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923, insbesondere S. 276.

Allgemeiner gibt nach einer von Heisenberg und Landé[1]) aufgestellten Verzweigungsregel ein stationärer Zustand des Atomrestes mit N Zuständen im Felde bei Anlagerung eines weiteren Elektrons zu zwei Termsystemen Anlaß, denen bei einem bestimmten Werte der Quantenzahl k_1 des angelagerten Elektrons insgesamt $(N+1)(2k_1-1)$ bzw. $(N-1)(2k_1-1)$ Zustände im Felde entsprechen. Nach unserer Interpretation kommen diese $2N(2k_1-1)$ Zustände des ganzen Atoms in starken Feldern durch N Zustände des Atomrestes und $2(2k_1-1)$ Zustände des Leuchtelektrons zustande. Bei der angenommenen quantentheoretischen Klassifikation der Elektronen erscheint demnach die durch die Verzweigungsregel geforderte Termmannigfaltigkeit einfach als eine Folge des Aufbauprinzips. Nach der hier vorgeschlagenen Auffassung äußert sich ferner der Bohrsche Zwang nicht in einer Durchbrechung der Permanenz der Quantenzahlen bei der Kopplung des Serienelektrons an den Atomrest, sondern nur in der eigentümlichen Zweideutigkeit der quantentheoretischen Eigenschaften der einzelnen Elektronen in den stationären Zuständen des Atoms.

Wir können jedoch bei dieser Auffassung gemäß dem Aufbauprinzip nicht allein die Anzahl der stationären Zustände, sondern auch die Energiewerte im Falle starker Felder (ihre der Feldstärke proportionalen Teile) aus denen des freien Atomrestes und des Leuchtelektrons additiv berechnen, wobei letztere aus den Alkalispektren zu entnehmen sind. Es ist nämlich in diesem Falle sowohl die totale Komponente $\bar{m}_1$ des Impulsmoments des Atoms parallel dem Felde (in der Einheit $h/2\pi$ gemessen), als auch die Komponente $\bar{m}_2$ des magnetischen Moments des Atoms in derselben Richtung (in der Einheit des Bohrschen Magnetons gemessen) gleich der Summe der Quantenzahlen m_1 bzw. m_2 für die einzelnen Elektronen

$$\bar{m}_1 = \sum m_1, \qquad \bar{m}_2 = \sum m_2. \tag{1}$$

Hierin sollen die letzteren unabhängig voneinander alle Werte durchlaufen, welche zu den Werten der Impulsquantenzahlen k_1 und k_2 dieser Elektronen im betrachteten stationären Zustand des Atoms gehören.

[1]) ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924. Auf die Frage der Gültigkeitsgrenzen dieser Regel und insbesondere auf die theoretische Deutung der sogenannten gestrichenen Terme, bei deren Interpretation im Sinne der Verzweigungsregel möglicherweise eine Verschiedenheit des Atomrestes im gebundenen und im freien Zustand angenommen werden müßte, gehen wir hier nicht ein. Es wird hierbei jedenfalls die für diese Terme geltende, von der gewöhnlichen abweichende Kombinationsregel wesentlich berücksichtigt werden müssen.

(Dabei ist also $m_2 o h$, mit $o =$ Larmorfrequenz, der zur Feldstärke proportionale Teil der Energie des Atoms.)

Betrachten wir als Beispiel die beiden s-Terme (Singulett S-Term und Triplett-s-Term) der Erdalkalien. Es genügt zunächst, die beiden Valenzelektronen allein ins Auge zu fassen, da der Beitrag der übrigen Elektronen zu den Summen in (1) im ganzen verschwindet. Für jedes dieser beiden Valenzelektronen sind in diesem Falle gemäß unserer allgemeinen Festsetzung (unabhängig vom anderen Elektron) die Werte $m_1 = -\frac{1}{2}$, $m_2 = -1$ und $m_1 = \frac{1}{2}$, $m_2 = 1$ des s-Terms der Alkalien zu nehmen. Wir erhalten daher gemäß (1) folgende Werte der Quantenzahlen $\bar{m}_1$ bzw. $\bar{m}_2$ des ganzen Atoms.

$$\begin{array}{llll} \bar{m}_1 = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2}, & -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}, & \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, & \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \bar{m}_2 = -1 - 1, & -1 + 1, & 1 - 1, & 1 + 1 \end{array}$$

oder

$\bar{m}_1$	-1	0	1
$\bar{m}_2$	-2	$0{,}0$	2

[einem Term mit $j = 0$ und einem Term mit $j = 1$ in schwachen Feldern entsprechend][1]. Um die p-, d-, ... Terme der Erdalkalien zu erhalten, muß man bei unverändertem Beitrag des ersten Valenzelektrons (S-Term) in entsprechender Weise für das zweite Elektron die m_1- und m_2-Werte der p-, d-, ... Terme der Alkalien in (1) einsetzen.

Allgemein führt die Vorschrift (1) genau auf ein kürzlich von Landé[2]) angegebenes Verfahren zur Berechnung der Energiewerte in starken Feldern, von dem dieser Verfasser gezeigt hat, daß es auch in komplizierteren Fällen richtige Resultate ergibt. So liefert dieses Verfahren nach Landé z. B. die Zeemanterme des Neonspektrums (zunächst im Falle starker Felder), wenn man im Atomrest ein wirksames Elektron in einem p-Term (statt wie oben in einem s-Term) annimmt[3]) und das Leuchtelektron wieder die s-, p-, d-, f-, ... Terme durchlaufen läßt.

---

[1]) Man sieht, daß hier den beiden Fällen $m_1 = -\frac{1}{2}$ für das erste, $m_1 = \frac{1}{2}$ für das zweite Elektron einerseits, $m_1 = +\frac{1}{2}$ für das erste, $m_1 = -\frac{1}{2}$ für das zweite Elektron andererseits, zwei (in bezug auf die von der Feldstärke unabhängigen Teile der Energie) verschiedene Terme zugeordnet werden müssen. Es ist dies vielleicht eine Unvollkommenheit der hier durchgeführten Klassifikation. Es wird sich jedoch später zeigen, daß bei Äquivalenz des inneren und äußeren Valenzelektrons diese beiden Terme in der Tat identisch werden.

[2]) Ann. d. Phys. **76**, 273, 1925; siehe insbesondere § 2.

[3]) Der hierbei vorgenommene Ersatz der Siebenerschale (Atomrest des Neons) durch ein Elektron wird im folgenden Paragraphen theoretisch begründet werden.

Dieses Ergebnis fordert nun dazu auf, allgemein jedes Elektron im Atom außer durch die Hauptquantenzahl n durch die beiden Nebenquantenzahlen k_1 und k_2 zu charakterisieren, auch bei Vorhandensein von mehreren äquivalenten Elektronen oder in abgeschlossenen Elektronengruppen. Ferner werden wir (auch in den eben genannten Fällen) ein so starkes Magnetfeld gedanklich zulassen, daß wir jedem Elektron, unabhängig von den übrigen Elektronen, außer den Quantenzahlen n und k_1, die beiden Quantenzahlen m_1 und m_2 zuordnen können (wobei die letztere den Anteil dieses Elektrons an der magnetischen Energie des Atoms bestimmt). Der Zusammenhang zwischen k_2 und m_2 bei gegebenem k_1 und m_1 ist dabei aus den Alkalispektren zu entnehmen.

Bevor wir diese quantentheoretische Klassifikation der Elektronen im Atom im folgenden Paragraphen auf das Problem des Abschlusses der Elektronengruppen anwenden, müssen wir noch die Schwierigkeiten, die der hier vorgeschlagenen Auffassung der Komplexstruktur und der anomalen Zeemaneffekte entgegenstehen, und die Begrenzung ihrer Bedeutung genauer besprechen.

Zunächst wird diese Auffassung dem in vieler Hinsicht selbständigen, gesonderten Auftreten der verschiedenen Termsysteme (z. B. bei den Erdalkalien dem des Einfach- und des Triplettsystems), das auch in der Lage der Terme dieser Systeme und in der Landéschen Intervallregel zur Geltung kommt, nicht unmittelbar gerecht. Sicherlich kann man für die Energieunterschiede der Triplettniveaus bei den Erdalkalien nicht zwei verschiedene Ursachen annehmen, sowohl die Anomalie der Relativitätskorrektion des Leuchtelektrons als auch die Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie desselben mit dem Atomrest von der Orientierung dieser beiden Systeme gegeneinander.

Eine noch ernstere und prinzipiellere Schwierigkeit bietet jedoch die Verbindung der vorgeschlagenen Auffassung mit dem Korrespondenzprinzip dar, welches ja für die Erklärung der Auswahlregeln der Quantenzahlen k_1, j und m sowie der Polarisation der Zeemannkomponenten ein unentbehrliches Hilfsmittel bildet. Zwar ist es gemäß diesem Prinzip nicht erforderlich, in einem bestimmten stationären Zustand jedem Elektron eine im Sinne der gewöhnlichen Kinematik eindeutig bestimmte Bahn zuzuordnen; wohl aber muß der Gesamtheit der stationären Zustände des Atoms eine Schar (Klasse) von Bahnen mit einem bestimmten Typus ihrer Periodizitätseigenschaften korrespondieren. So erfordern bekanntlich in unserem Falle die genannten Auswahl- und Polarisationsregeln gemäß dem

Korrespondenzprinzip den Bewegungstypus einer Zentralbahn mit überlagerter Präzession der Bahnebene um eine ausgezeichnete Achse des Atoms, zu der in schwachen äußeren Magnetfeldern noch eine Präzession um eine in der Feldrichtung durch den Kern gelegte Achse hinzutritt. Die bisher angenommene dynamische Erklärung dieses Bewegungstypus des Leuchtelektrons, die auf der Annahme von Abweichungen der Kräfte des Atomrestes auf dieses Elektron von der zentralen Symmetrie beruht, scheint nicht vereinbar zu sein mit der Darstellbarkeit der Alkalidubletts (und daher auch der Größe der korrespondierendon Präzessionsfrequenz) durch relativistische Formeln. Entsprechendes gilt auch für den Bewegungstypus im Falle starker Felder.

Es entsteht hier also das schwierige Problem, wie das Auftreten des vom Korrespondenzprinzip geforderten Bewegungstypus des Leuchtelektrons unabhängig von seiner bisher angenommenen, kaum aufrecht zu erhaltenden, speziellen dynamischen Deutung physikalisch interpretiert werden kann. Mit diesem Problem scheint auch die Frage nach der Größe der Termwerte des Zeemaneffektes (insbesondere der Alkalispektren) aufs engste zusammenzuhängen.

Solange dieses Problem noch ungelöst ist, kann die hier vorgeschlagene Auffassung der Komplexstruktur und des anomalen Zeemaneffektes sicherlich nicht als eine hinreichende physikalische Grundlage für eine Erklärung dieser Erscheinungen angesehen werden, zumal diese sogar in mancher Hinsicht von der gewöhnlich angenommenen Auffassung besser wiedergegeben werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in Zukunft eine Verschmelzung dieser beiden Auffassungen gelingen wird. Beim jetzigen Stande der Frage schien es uns aber von Interesse, auch die erstere Auffassung in ihren Konsequenzen möglichst weit zu verfolgen. In diesem Sinne möge es auch aufgefaßt werden, wenn wir im folgenden Paragraphen den hier versuchsweise zugrunde gelegten Standpunkt, ungeachtet der ihm entgegenstehenden Schwierigkeiten, auf das Problem des Abschlußes der Elektronengruppen im Atom anwenden werden. Wir werden dabei nur über die Anzahl von möglichen stationären Zuständen des Atoms bei Vorhandensein von mehreren äquivalenten Elektronen, nicht aber über die Lage und Anordnung der Termwerte Schlüsse ziehen.

§ 2. Über eine allgemeine quantentheoretische Regel für die Möglichkeit des Auftretens von äquivalenten Elektronen im Atom. Es ist wohl bekannt, daß das Vorkommen von mehreren äquivalenten, das heißt in bezug auf die Werte ihrer Quantenzahlen sowie

ihrer Bindungsenergieen völlig gleichwertigen Elektronen im Atom nur unter besonderen Umständen möglich ist, die aufs engste mit den Gesetzmäßigkeiten der Komplexstruktur der Spektren zusammenhängen. So entspricht z. B. bei den Erdalkalien der Normalzustand, in welchem die beiden Valenzelektronen äquivalent sind, einem Singulett-S-Term, während in denjenigen stationären Zuständen des Atoms, die zum Triplettsystem gehören, die Valenzelektronen niemals äquivalent gebunden sind, indem der größte Triplett-s-Term eine um eins größere Hauptquantenzahl besitzt als der Normalzustand. Betrachten wir ferner als zweites Beispiel das Neonspektrum. Dieses besteht aus zwei Termgruppen mit verschiedenen Seriengrenzen, verschiedenen Zuständen des Atomrestes entsprechend. Die erste Gruppe, die zur Entfernung eines Elektrons mit den Quantenzahlen $k_1 = 2$, $k_2 = 1$ aus dem Atomrest gehört, kann man als aus einem Singulett- und einem Triplettsystem zusammengesetzt auffassen, während die zweite Gruppe, zur Entfernung eines Elektrons mit $k_1 = k_2 = 2$ aus dem Atomrest gehörig, als Triplett- + Quintettsystem bezeichnet werden kann. Die ultravioletten Resonanzlinien des Neons sind zwar noch nicht beobachtet, aber es kann wohl kaum ein Zweifel darüber sein, daß der Normalzustand des Ne-Atoms hinsichtlich seiner Kombinationen mit den bekannten angeregten Zuständen des Atoms als p-Term betrachtet werden muß; und zwar kann es gemäß der eindeutigen Bestimmtheit und dem diamagnetischen Verhalten der Edelgaskonfiguration nur einen solchen Term geben, und zwar mit dem Wert $j = 0$ [1]). Da die einzigen p-Terme mit $j = 0$ die (untersten) Tripletterme p_0 der beiden Gruppen sind, können wir also schließen, daß beim Ne für den Wert 2 der Hauptquantenzahl diese beiden Tripletterme allein existieren und für beide Termgruppen überdies identisch sind.

Allgemein können wir daher erwarten, daß bei denjenigen Werten der Quantenzahlen n und k_1, für die bereits Elektronen im Atom vorhanden sind, gewisse Multipletterme der Spektren ausfallen oder zusammenfallen werden. Und es entsteht die Frage, durch welche quantentheoretischen Regeln dieses Verhalten der Terme beherrscht wird.

Wie bereits aus dem Beispiel des Neonspektrums hervorgeht, ist diese Frage aufs engste mit dem Problem des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom verknüpft, der die Längen 2, 8, 18, 32, ... der Perioden im natürlichen System der Elemente bedingt. Dieser Abschluß besteht

[1]) Es ist, wie bereits angegeben, der Wert von j hier und im folgenden stets als der Maximalwert der Quantenzahl m_1 definiert.

darin, daß eine n-quantige Elektronengruppe weder durch Emission oder Absorption von Strahlung noch durch andere äußere Einwirkungen mehr als $2n^2$-Elektronen aufzunehmen befähigt ist.

Bekanntlich hat nun Bohr in seiner Theorie des natürlichen Systems, die eine einheitliche Zusammenfassung der spektroskopischen und chemischen Tatsachen und insbesondere eine quantentheoretische Begründung für das Auftreten von chemisch ähnlichen Elementen, wie der Eisen- und Platinmetalle und der seltenen Erden in den späteren Perioden des Systems enthält, eine Unterteilung dieser Elektronengruppen in Untergruppen eingeführt. Indem er jedes Elektron in den stationären Zuständen des Atoms in Anlehnung an die stationären Zustände einer Zentralbewegung durch ein Symbol n_k mit $k \leqq n$ charakterisiert, erhält er allgemein für eine Elektronengruppe mit dem Werte n der Hauptquantenzahl n Untergruppen. Auf diese Weise wurde Bohr zu dem in der Tabelle 1 wiedergegebenen Schema des Atombaues der Edelgase geführt. Er betonte jedoch selbst, daß die hierbei angenommene Gleichheit der Elektronenzahlen in den verschiedenen Untergruppen einer Hauptgruppe in hohem Grade hypothetisch ist und daß eine vollständige und befriedigende theoretische Deutung des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom, insbesondere eine Deutung der Periodenlängen 2, 8, 18, 32, ... im natürlichen System vorläufig noch nicht gegeben werden konnte[1]).

Neuerdings wurde nun hinsichtlich des Problems des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom ein wesentlicher Fortschritt durch Überlegungen von E. C. Stoner[2]) erzielt. Dieser Verfasser schlägt zunächst ein Schema für den Atombau der Edelgase vor, bei welchem im Gegensatz zu Bohr kein Öffnen einer abgeschlossenen Untergruppe durch das Hinzukommen weiterer Elektronen derselben Hauptgruppe zugelassen wird, so daß die Anzahl der Elektronen in einer abgeschlossenen Untergruppe nur vom Werte von k, nicht aber vom Werte von n, das heißt vom Vorhandensein weiterer Untergruppen derselben Hauptgruppe abhängen soll. Es bedeutet dies schon an sich eine große Vereinfachung, die überdies durch verschiedene Erfahrungstatsachen gestützt werden konnte. Man muß dann für $k = 1$ zwei, für $k = 2$ sechs, für $k = 3$ zehn und allgemein für einen bestimmten k-Wert $2(2k - 1)$ Elektronen im ab-

[1]) Vgl. N. Bohr, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. 2. Aufl. Braunschweig 1924, Anhang.

[2]) Phil. Mag. **48**, 719, 1924. Auf diese wichtige Arbeit ist bereits im Vorwort der Neuauflage des Sommerfeldschen Buches „Atombau und Spektrallinien" hingewiesen.

Tabelle 1. Ursprüngliches Bohrsches Schema der Edelgaskonfiguration.

Element	Atom-Nr.	Anzahl der n_k-Elektronen														
		1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	4_4	5_1	5_2	5_3	6_1	6_2
Helium	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Neon	10	2	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Argon	18	2	4	4	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Krypton	36	2	4	4	6	6	6	4	4	—	—	—	—	—	—	—
Xenon	54	2	4	4	6	6	6	6	6	6	—	4	4	—	—	—
Emanation	86	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	4	4

Tabelle 2. Schema der Edelgaskonfigurationen nach Stoner.

Element	Atom-Nr.	Anzahl der n_{k_1, k_2}-Elektronen														
		1_1	2_1	$2_{2,(1+2)}$	3_1	$3_{2,(1+2)}$	$3_{3,(2+3)}$	4_1	$4_{2,(1+2)}$	$4_{3,(2+3)}$	$4_{4,(3+4)}$	5_1	$5_{2,(1+2)}$	$5_{3,(2+3)}$	6_1	$6_{2,(1+2)}$
Helium	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Neon	10	2	2	$2+4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Argon	18	2	2	$2+4$	2	$2+4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Krypton	36	2	2	$2+4$	2	$2+4$	$4+6$	2	$2+4$	—	—	—	—	—	—	—
Xenon	54	2	2	$2+4$	2	$2+4$	$4+6$	2	$2+4$	$4+6$	—	2	$2+4$	—	—	—
Emanation	86	2	2	$2+4$	2	$2+4$	$4+6$	2	$2+4$	$4+6$	$6+8$	2	$2+4$	$4+6$	2	$2+4$

geschlossenen Zustand der betreffenden Untergruppe annehmen, um mit den empirisch bekannten Elektronenzahlen der Edelgasatome im Einklang zu bleiben.

Stoner bemerkte nun weiter, daß diese Anzahlen von Elektronen mit der Anzahl der stationären Zustände der Alkaliatome in einem äußeren Felde bei gegebenem Werte von k übereinstimmen. Er führt daher die Analogie zu den stationären Zuständen der Alkalispektren noch weiter durch, indem er eine der Komplexstruktur dieser Spektren (und der Röntgenspektren) entsprechende weitere Unterteilung der Untergruppen in zwei durch die beiden Zahlen k_1, k_2 gekennzeichnete Teil-Untergruppen annimmt, für welche k_1 mit der Bohrschen Zahl k übereinstimmt und $k_2 = k_1 - 1$ bzw. $k_2 = k_1$ zu setzen ist (jedoch für $k_1 = 1$, gemäß der Einfachheit des s-Termes, nur $k_2 = 1$). Entsprechend der Anzahl $2k_2$ der stationären Zustände, in die ein stationärer Zustand der Alkaliatome mit bestimmten Werten der Quantenzahlen k_1 und k_2 im äußeren Felde zerfällt, nimmt Stoner in der abgeschlossenen, zu den Quantenzahlen n, k_1, k_2 gehörenden Teil-Untergruppe $2k_2$ Elektronen an. Das Schema für den Atombau der Edelgase, zu dem Stoner auf diese Weise gelangt, ist in der Tabelle 2 dargestellt.

Wir können nun diese Vorstellung von Stoner präzisieren und verallgemeinern, wenn wir die im vorigen Paragraphen besprochene Auffassung der Komplexstruktur der Spektren und des anomalen Zeemaneffektes auf den Fall des Vorhandenseins von äquivalenten Elektronen im Atom anwenden. Wir sind dort, auf die Möglichkeit der Aufrechterhaltung der Permanenz der Quantenzahlen gestützt, dazu gelangt, jedes Elektron im Atom außer durch die Hauptquantenzahl n durch die beiden Nebenquantenzahlen k_1 und k_2 zu charakterisieren. In starken Magnetfeldern kam noch eine Impulsquantenzahl m_1 für jedes Elektron hinzu und es kann überdies neben k_1 und m_1 statt k_2 auch eine Quantenzahl m_2 des magnetischen Momentes verwendet werden. Zunächst sehen wir, daß die Verwendung der beiden Quantenzahlen k_1 und k_2 für jedes Elektron mit der Stonerschen Unterteilung der Bohrschen Untergruppen im besten Einklang ist[1]). Sodann können wir durch Betrachtung des Falles starker Magnetfelder das Ergebnis von Stoner, wonach die Anzahl der Elektronen

[1]) Daß diese Unterteilung und die Frage nach der Anzahl der Elektronen in den Teil-Untergruppen auch für abgeschlossene Elektronengruppen Sinn hat, geht direkt aus dem Millikan-Landéschen Befund über die Relativitätsdubletts der Röntgenspektren hervor. Diese Anzahlen gehen nämlich offenbar in den Ausdruck für die Energie der ganzen Gruppe als Funktion der Ordnungszahl als Faktoren der

in einer abgeschlossenen Untergruppe mit der Anzahl der entsprechenden Terme des Zeemaneffektes der Alkalispektren übereinstimmt, auf folgende allgemeinere Regel über das Vorkommen von äquivalenten Elektronen im Atom zurückführen:

Es kann niemals zwei oder mehrere äquivalente Elektronen im Atom geben, für welche in starken Feldern die Werte aller Quantenzahlen n, k_1, k_2, m_1 (oder, was dasselbe ist, n, k_1, m_1, m_2) übereinstimmen. Ist ein Elektron im Atom vorhanden, für das diese Quantenzahlen (im äußeren Felde) bestimmte Werte haben, so ist dieser Zustand „besetzt".

Es ist im Auge zu behalten, daß in diese Regel die Hauptquantenzahl n wesentlich eingeht; selbstredend können sehr wohl mehrere (nicht äquivalente) Elektronen im Atom vorkommen, deren Werte der Quantenzahlen k_1, k_2, m_1 übereinstimmen, die sich aber durch die Hauptquantenzahl n unterscheiden.

Eine nähere Begründung für diese Regel können wir nicht geben, sie scheint sich jedoch von selbst als sehr naturgemäß darzubieten. Sie bezieht sich, wie erwähnt, zunächst auf den Fall starker Felder. Aus thermodynamischen Gründen [Invarianz der statistischen Gewichte bei adiabatischen Transformationen des Systems][1]) muß jedoch die Anzahl der stationären Zustände des Atoms bei gegebenen Werten der Zahlen k_1 und k_2 für die einzelnen Elektronen und des Wertes von $m_1 = \sum m_1$ [vgl. (1)] für das ganze Atom in starken und in schwachen Feldern übereinstimmen. Daher können wir auch im letzteren Falle über die Anzahl der stationären Zustände und ihre zugehörigen Werte von j (bei vorgegebener Zahl der äquivalenten Elektronen, die zu den verschiedenen Werten von k_1 und k_2 gehören) bestimmte Aussagen machen. So kann die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten der verschiedenen unabgeschlossenen Elektronenschalen ermittelt und die am Beginn dieses Paragraphen aufgeworfene Frage nach dem Ausfallen oder Zusammenfallen gewisser Multipletterme in den Spektren bei Werten der Hauptquantenzahl, für die mehrere äquivalente Elektronen im Atom vorhanden sind, in jedem einzelnen Falle eindeutig beantwortet werden. Dabei können wir jedoch nur über die Anzahl der Terme und die Werte ihrer Quanten-

---

mit bestimmten Werten der Abschirmungszahlen (bestimmt durch k_1) und der Relativitätskorrektion (bestimmt durch k_2) gebildeten Moseley-Sommerfeldschen Ausdrücke ein.

[1]) Diese Invarianz ist unabhängig von der Gültigkeit der klassischen Mechanik bei der Transformation.

zahlen, nicht über ihre Größe und die Intervallverhältnisse etwas aussagen [1]).

Wir haben nun zu zeigen, daß die Folgerungen aus unserer Regel in den einfachsten Fällen mit der Erfahrung übereinstimmen. Ob sich diese auch in komplizierteren Fällen der Erfahrung gegenüber bewähren wird oder ob hier noch Modifikationen derselben erforderlich sein werden, bleibt abzuwarten und dürfte sich aus der weiteren Entwirrung komplizierter Spektren ergeben.

Zunächst sehen wir, daß das Resultat von Stoner und damit die Periodenlängen 2, 8, 18, 32, ... im natürlichen System in unserer Regel unmittelbar enthalten sind. Denn es kann dann offenbar bei gegebenem k_1 und k_2 nicht mehr äquivalente Elektronen im Atom geben, als die Anzahl der zugehörigen Werte von m_1 beträgt (nämlich $2k_2$), und es gehört in den abgeschlossenen Gruppen zu jedem dieser Werte von m_1 gerade ein Elektron.

Zweitens ergibt sich, daß unsere Regel das Ausfallen des Triplett-s-Termes mit derselben Hauptquantenzahl wie der Normalzustand bei den Erdalkalien direkt zur Folge hat. Wenn wir nämlich die Möglichkeiten für die äquivalente Bindung zweier Elektronen in s-Termen untersuchen (es ist hier also $k_1 = 1$ und auch k_2 kann nur den Wert 1 haben), so sind gemäß unserer Regel in starken Feldern die Fälle ausgeschlossen, daß für beide Elektronen $m_1 = {}^1/_2$ oder für beide Elektronen $m_1 = -{}^1/_2$ ist; es kann hier vielmehr nur für das erste Elektron $m_1 = {}^1/_2$, und für das zweite $m_1 = -{}^1/_2$ sein oder umgekehrt [2]), so daß die Quantenzahl $\overline{m}_1 = \sum m_1$ des ganzen Atoms nur des Wertes 0 fähig ist. Es ist daher hier auch in schwachen Feldern (oder bei Abwesenheit des Feldes) nur der Wert $j = 0$ möglich (Singulett-S-Term).

Wir untersuchen nun ferner den Fall, daß aus einer abgeschlossenen Gruppe ein Elektron entfernt wird, wie er in den Röntgenspektren zutage tritt. Offenbar ist bei Fehlen eines Elektrons in einer der Stoner'schen Teil-Untergruppen stets der Fall möglich, daß zu einem der Werte von

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: In einer inzwischen erschienenen Arbeit von A. Sommerfeld (Phys. ZS. **26**, 70, 1925) wird insbesondere die Frage nach dem Normalzustand der Atome im Zusammenhang mit dem Stoner'schen Vorschlag diskutiert.

[2]) Der umgekehrte Fall entspricht einer Vertauschung der beiden äquivalenten Elektronen und liefert daher hier keinen neuen stationären Zustand (vgl. Fußnote 1 auf S. 769). In dieser doppelten Realisierbarkeit des betrachteten Quantenzustandes ist aber enthalten, daß sein statistisches Gewicht mit Rücksicht auf die Vertauschbarkeit der beiden Elektronen mit zwei multipliziert werden muß (vgl. hierzu die Betrachtungen über statistische Gewichte in der zitierten Arbeit von Stoner).

m_1 kein Elektron vorhanden ist; wir nennen diesen den „Lückenwert" von m_1. Die übrigen Elektronen verteilen sich dann eindeutig auf die übrigen Werte von m_1, so daß zu jedem dieser Werte ein Elektron gehört. Die Summe dieser übrigen Werte von m_1 und damit die Quantenzahl $\overline{m_1}$ des ganzen Atoms ist offenbar jeweils entgegengesetzt gleich dem Lückenwert von m_1. Lassen wir diesen alle möglichen Werte durchlaufen und berücksichtigen wir, daß aus jeder Teil-Untergruppe ein Elektron entfernt werden kann, so sehen wir, daß in starken Feldern die Mannigfaltigkeit der Lückenwerte von m_1 und daher auch die der Werte von $\overline{m_1}$, dieselbe ist wie diejenige der m_1-Werte eines einzigen Elektrons. Wegen der Invarianz der statistischen Gewichte folgt daher auch für schwache Felder die Gleichheit der Anzahl der stationären Zustände und der j-Werte der einfach ionisierten abgeschlossenen Elektronenschalen (Röntgenspektren) mit derjenigen der Alkalispektren, wie es der Erfahrung entspricht.

Es ist dies ein Spezialfall eines allgemeinen Reziprozitätsgesetzes: Zu jeder Anordnung der Elektronen gibt es eine konjugierte Anordnung, bei der die Lückenwerte von m_1 und die besetzten Werte von m_1 miteinander vertauscht sind. Diese Vertauschung kann sich auf eine einzelne Teil-Untergruppe bei unveränderten Anordnungen der übrigen Teil-Untergruppen, oder auf eine Bohrsche Untergruppe oder auf eine ganze Hauptgruppe beziehen, da ja die einzelnen Teil-Untergruppen hinsichtlich der möglichen Anordnungen voneinander ganz unabhängig sind. Die Elektronenzahlen der beiden konjugierten Anordnungen ergänzen einander zur Anzahl der Elektronen im abgeschlossenen Zustand der betreffenden Gruppe (oder Untergruppe), während die j-Werte der beiden Anordnungen einander gleich sind. Letzteres ergibt sich daraus, daß stets die Summe der Lückenwerte von m_1 einer Anordnung entgegengesetzt gleich ist der Summe der besetzten m_1-Werte. Daher sind auch die Quantenzahlen $\overline{m_1}$ des ganzen Atoms bei konjugierten Anordnungen einander entgegengesetzt gleich. Da die j-Werte als die verschiedenen Grenzen der Mannigfaltigkeit der $\overline{m_1}$-Werte nach oben definiert sind, folgt wegen der Symmetrie dieser Mannigfaltigkeit zum Nullwert ihre Gleichheit in den betrachteten Fällen (vgl. die weiter unten besprochenen Beispiele). Durch diesen Reziprozitätssatz werden die Verhältnisse am Ende einer Periode des natürlichen Systems in gewisser Hinsicht auf diejenigen am Beginn einer Periode zurückgeführt. Es muß aber betont werden, daß dies zunächst nur bezüglich der Anzahl der stationären Zustände der betreffenden Schalen und der Werte ihrer Quanten-

zahlen gilt, während wir über die Größe ihrer Energiewerte und die Intervallverhältnisse nichts aussagen können[1]).

Wir wollen nun noch als Anwendung unserer Regel auf spezielle Fälle die allmähliche Ausbildung der Achterschale (wo keine Elektronen mit $k > 2$ von der betrachteten Hauptquantenzahl im Normalzustand vorhanden sind) genauer diskutieren, was uns zugleich ein weiteres Beispiel des eben abgeleiteten Reziprozitätssatzes liefern wird. Die Bindung der ersten beiden Elektronen dieser Schale wurde bereits besprochen und wir werden im folgenden der Einfachheit halber voraussetzen, daß aus der Untergruppe mit $k_1 = 1$ keines der beiden Elektronen entfernt wird, diese also abgeschlossen ist (vgl. das obenstehende Stonersche Schema). Es muß dann nach Stoner bei den folgenden Elementen bis zum Abschluß der Achterschale (z. B. von B bis Ne) dem Normalzustand stets ein p-Term entsprechen, was mit den bisherigen Erfahrungen im Einklang ist. Insbesondere folgt das alkaliähnliche Dublettspektrum, das der Bindung des dritten Elektrons der Achterschale entspricht, mit dem bekannten Wegfallen des s-Terms von derselben Hauptquantenzahl wie der Normalzustand.

Wir können daher gleich zur Bindung des vierten Elektrons der Achterschale übergehen, wie sie z. B. in dem noch nicht analysierten Bogenspektren des Kohlenstoffs und in dem teilweise bereits entwirrten Bogenspektrum des Bleis in Erscheinung tritt. Gemäß der Landé-Heisenbergschen Verzweigungsregel (vgl. den vorigen Paragraphen) sollte das zugehörige Spektrum im allgemeinen von derselben Struktur sein wie das Neonspektrum, nämlich aus einer Singulett-Triplettgruppe und einer Triplett-Quintettgruppe mit verschiedenen Seriengrenzen bestehen, die dem $2p_1$ und dem $2p_2$-Dubletterm des betreffenden Ions entsprechen[2]). Wir wollen jedoch zeigen, daß nach unserer Regel diese Spektren im Gegensatz zu der zu erwartenden analogen Struktur ihrer angeregten Zustände sich

[1]) Dagegen folgt aus der Gleichheit der Mannigfaltigkeit der m_2-Werte bei konjugierten Anordnungen, daß auch in schwachen Feldern die (über Terme mit gleichem j zu erstreckenden) „g-Summen" der zugehörigen Terme einander gleich sind.

[2]) Diese theoretische Erwartung konnte bisher infolge der mangelhaften Entwirrung der betreffenden Spektren empirisch noch nicht endgültig geprüft werden. Neuerdings fand A. Fowler (Proc. Roy. Soc. **107**, 31, 1925) im Stickstoffunkenspektrum (N^+) neben gestrichenen Termen (über deren Auftreten theoretisch noch nichts ausgesagt werden kann) Singulett- und Tripletterme. Ferner fand Kiess (Science **60**, 249, 1924) in diesem Spektrum auch Quintetterme. Diese Ergebnisse, die sich auf angeregte Zustände des N^+ beziehen, widersprechen der theoretischen Erwartung zum mindesten nicht.

hinsichtlich der Anzahl und der j-Werte der p-Terme maximaler Hauptquantenzahl (bei C $n = 2$, bei Pb $n = 6$) wesentlich vom Ne-Spektrum unterscheiden müssen (wo außer dem Normalzustand mit dem Werte $j = 0$, wie am Beginn dieses Paragraphen erwähnt, kein weiterer p-Term mit der Hauptquantenzahl 2 existiert).

Wir haben hier drei Fälle zu unterscheiden, je nach den angenommenen Elektronenzahlen in den beiden Teil-Untergruppen mit $k_1 = 2$, $k_2 = 1$ und mit $k_1 = 2$, $k_2 = 2$, auf die wir zwei Elektronen zu verteilen haben (die ersten beiden Elektronen sollen nach Voraussetzung in s-Termen, $k_1 = k_2 = 1$ gebunden sein).

a) Zwei äquivalente n_{21}-Elektronen.

Für diese Teil-Untergruppe kann m_1, entsprechend dem p_1-Term der Alkalien, nur die zwei Werte $m_1 = \pm 1/2$ annehmen. Sie ist daher im hier angenommenen Falle abgeschlossen mit $m_1 = 0$ und $j = 0$.

b) Ein n_{21}- und ein n_{22}-Elektron.

Für die letztere Teil-Untergruppe kann entsprechend dem p_2-Term der Alkalien, m_1 die vier Werte $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ annehmen und diese sind mit den schon angegebenen Werten $m_1 = \pm 1/2$ des ersten Elektrons beliebig kombinierbar, da sich die beiden Elektronen in verschiedenen Teil-Untergruppen befinden und daher nicht äquivalent sind [1]). Wir erhalten daher

$$\begin{array}{lllll} m_1 = & +3/2, & -1/2, & 1/2, & 3/2) + (-1/2, 1/2) \\ = & +(3/2 + 1/2), & \pm(3/2 - 1/2), & \pm(1/2 + 1/2), & \pm(1/2 - 1/2) \\ = & +2, & \pm 1, & \pm 1, & 0, \quad 0. \end{array}$$

Man sieht daraus unmittelbar, daß sich die Terme in zwei Reihen mit $|m_1| \leqq 2$ und mit $|m_1| \leqq 1$ spalten. Diese entsprechen offenbar im feldlosen Falle zwei Termen:

einem Term mit $j = 2$
und einem Term mit $j = 1$.

c) Zwei äquivalente n_{22}-Elektronen.

Hier müssen die m_1-Werte der beiden Elektronen gemäß unserer Regel verschieden sein und wir erhalten die möglichen Werte von m_1 zu:

$$\begin{array}{lllll} m_1 = & +(3/2 + 1/2), & \pm(3/2 - 1/2), & (3/2 - 3/2), & (1/2 - 1/2) \\ & +2, & \pm 1, & 0, & 0 \end{array}$$

[1]) Aus diesem Grunde müssen die Fälle $m_1 = +1/2$ für das erste, $m_1 = -1/2$ für das zweite Elektron und $m_1 = -1/2$ für das erste, $m_1 = +1/2$ für das zweite Elektron hier als verschieden gezählt werden. Vgl. Fußnote 1 auf S. 769.

Daher ergibt sich bei Abwesenheit des Magnetfeldes

ein Term mit $j = 2$
und ein Term mit $j = 0$.

Wir erhalten daher im ganzen bei der Viererschale fünf verschiedene p-Terme mit maximaler Hauptquantenzahl, davon zwei mit $j = 2$, einen mit $j = 1$ und zwei mit $j = 0$.

Über die Gruppierung dieser Terme hinsichtlich ihrer Größe und die Intervallverhältnisse können wir nichts aussagen. Dagegen können wir über die zu erwartenden Zeemanaufspaltungen dieser Terme bestimmte Angaben machen.

Durch Einsetzen der zu den angegebenen m_1-Werten der einzelnen Elektronen gehörigen m_2-Werte (die aus den Zeemantermen der Alkalien bei starken Feldern zu entnehmen sind), ergeben sich zunächst gemäß der Vorschrift (1) die durch die folgende Tabelle wiedergegebenen Zeemanaufspaltungen der fünf p-Terme der Viererschale in starken Feldern.

m_1	-2	-1	0	1	2
m_2	$-3, -2$	$-2, -1, -1$	0, 0, 0, 0, 0	1, 1, 2	2, 3

Mittels der Summenregel, die von Landé auch auf Multipletts höherer Stufe angewendet wurde[1]), erhält man hieraus zur Bestimmung der Summe der g-Werte für die beiden Terme mit $j = 2$ (mit $\sum g_2$ bezeichnet) und des g-Wertes für den Term mit $j = 1$ in schwachen Feldern (mit g_1 bezeichnet) die Gleichungen

$$2\sum g_2 = 2 + 3 = 5, \quad \sum g_2 + g_1 = 1 + 1 + 2 = 4.$$

Hieraus folgt

$$\sum g_2 = {}^5/_2, \quad g_1 = {}^3/_2.$$

Eine Prüfung dieser theoretischen Ergebnisse für die Viererschale ist am ehesten bei Pb möglich. Hier sind vier p-Terme aus den Beobachtungen sicher ermittelt worden, während die Existenz eines fünften p-Termes noch zweifelhaft ist[2]). Bisher noch nicht veröffentlichte Messungen des Zeemaneffektes einiger Bleilinien von E. Back machen es ferner sehr wahrscheinlich, daß den erstgenannten vier p-Termen die

[1]) A. Landé, Ann. d. Phys. 1925, l. c.
[2]) V. Thorsen, Naturwissenschaften **11**, 78, 1923; W. Grotrian, ZS. f. Phys. **18**, 169, 1923.

j-Werte (2, 2, 1, 0) zukommen und daß auch die g-Werte dieser Terme mit den theoretisch zu erwartenden im Einklang sind [1]).

Kehren wir nun wieder zur Diskussion der allmählichen Ausbildung der Achterschale zurück. Mittels des Reziprozitätssatzes, den wir auf die ganze Bohrsche Untergruppe mit $k = 2$ anwenden, die ja im abgeschlossenen Zustand sechs Elektronen enthält, können wir von den über die Viererschale gewonnenen Resultaten direkt zu der Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten der Sechserschale (vier Elektronen mit $k_1 = 2$) übergehen, wie sie z. B. bei O realisiert ist. Zu den Fällen a), b), c) der Viererschale sind offenbar im genannten Sinne die folgenden Fälle der Sechserschale konjugiert:

a) Vier äquivalente n_{22}-Elektronen (zwei leere Plätze in der n_{21}-Gruppe). Diese Teil-Untergruppe ist abgeschlossen; daher wie oben unter a) ein Term mit $j = 0$.

b) Ein n_{21}, drei äquivalente n_{22}-Elektronen (ein leerer Platz in der n_{21}-, ein leerer Platz in der n_{22}-Gruppe).

Wie oben ein Term mit $j = 2$
und ein Term mit $j = 1$.

c) Zwei äquivalente n_{21}, zwei äquivalente n_{22}-Elektronen (zwei leere Plätze in der n_{22}-Gruppe).

Die erste Teil-Untergruppe ist abgeschlossen. Wie oben

ein Term mit $j = 2$,
ein Term mit $j = 0$.

Wir hätten demnach auch hier, z. B. bei Sauerstoff, fünf p-Terme mit der kleinsten Hauptquantenzahl zu erwarten. Es sind bisher bei O und S nur drei solche Terme beobachtet worden, und zwar mit den

[1]) Diese Angaben wurden mir durch das Entgegenkommen von Herrn Back ermöglicht, der mir in seine Messungsresultate schon vor ihrer Veröffentlichung freundlichst Einsichtnahme gestattete. Hierfür möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen. Herr Back wird über seine Messungen in Verbindung mit der allgemeinen Frage der Termordnung des Bleispektrums demnächst an anderer Stelle berichten.

Anmerkung bei der Korrektur: Die Termordnung der Spektren von Blei und Zinn wurde inzwischen in einer Arbeit von Frl. Sponer weitergeführt, deren wichtigste Resultate in der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen in Göttingen am 9. Februar vorgetragen wurden. Bei Zinn ergaben sich fünf p-Terme mit maximaler Hauptquantenzahl, deren j-Werte genau den theoretisch zu erwartenden entsprechen. Bei Blei stimmen die erhaltenen j-Werte der vier bekannten größten p-Terme mit den Angaben des Textes überein. Für die Existenz eines fünften p-Termes mit $j = 0$, wie er bei Zinn vorhanden ist, konnten auch bei Blei Anhaltspunkte gewonnen werden.

j-Werten 2, 1, 0[1]). Es muß abgewartet werden, ob sich noch zwei weitere p-Terme der betreffenden Hauptquantenzahl aus den Beobachtungen werden ermitteln lassen, oder ob unsere Regel in diesem Falle modifiziert werden muß.

Über die Fünferschale (3 Elektronen mit $k_1 = 2$) liegen noch keine Beobachtungen vor und wir wollen deshalb nur das Resultat der Diskussion angeben, daß gemäß unserer Regel diese Schale zu fünf p-Termen Anlaß geben sollte, davon ein Term mit $j = {}^5/_2$, drei Terme mit $j = {}^3/_2$ und ein Term mit $j = {}^1/_2$. Für die in den Röntgenspektren realisierte Siebenerschale folgt, wie bereits erwähnt, Alkaliähnlichkeit der Terme.

Wir wollen hier keine weiteren Spezialfälle diskutieren, bevor vollständigeres Beobachtungsmaterial vorliegt, aber aus den angeführten Beispielen dürfte ersichtlich sein, daß unsere Regel die Frage nach den Realisierungsmöglichkeiten der einzelnen Schalen bei gegebener Anzahl von äquivalenten Elektronen in jedem Falle eindeutig zu beantworten erlaubt. Daß die so erhaltenen Resultate mit der Erfahrung im Einklang sind, ließ sich bisher allerdings nur in den einfachsten Fällen feststellen.

Im allgemeinen sei noch bemerkt, daß die hier durchgeführten Überlegungen, was den Übergang von starkem zu schwachem bzw. verschwindendem Felde betrifft, im Prinzip auf der Invarianz der statistischen Gewichte der Quantenzustände beruhen. Für das Bestehen eines Zusammenhanges des Problems des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit dem Korrespondenzprinzip, wie er von Bohr vermutet wurde, scheinen jedoch auf Grund der gewonnenen Resultate keine Anhaltspunkte vorhanden zu sein. Das Problem der näheren Begründung der hier zugrunde gelegten allgemeinen Regel über das Vorkommen von äquivalenten Elektronen im Atom dürfte wohl erst nach einer weiteren Vertiefung der Grundprinzipien der Quantentheorie erfolgreich angreifbar sein.

Hamburg, Institut für theoretische Physik.

[1]) J. J. Hopfield, Astrophys. Journ **59**, 114, 1924; O. Laporte, Naturw. **12**, 598, 1924. Vgl. auch A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, 8. Kap., S. 598 und 599.

Bemerkung zu P. Jordans Abhandlung „Zur Theorie der Quantenstrahlung“ [1]).

Von **A. Einstein** in Berlin.

(Eingegangen am 22. Januar 1925.)

Es wird gezeigt, daß die Hypothesen, auf welche der Verfasser seine statistische Theorie der Elementarprozesse der Strahlungsumwandlung gründet, mit der Existenz eines Absorptionskoeffizienten unvereinbar ist.

P. Jordan hat in der zitierten, scharfsinnigen Untersuchung die von mir aufgestellte These zu widerlegen versucht, nach welcher es theoretisch notwendig sein soll, daß bei jedem Elementarprozeß der Emission und Absorption die Übertragung eines Impulses vom Betrage $\frac{h\nu}{c}$ auf das emittierende bzw. absorbierende Molekül stattfinde. Die logische Richtigkeit von P. Jordans Überlegungen erscheint mir durchaus gegeben. Wie ist es möglich, daß der Verfasser zu Ergebnissen kommt, welche nach meinen früheren Überlegungen ausgeschlossen sind? Des Verfassers in § 6 seiner Arbeit unternommener Versuch, den Grund für diese Inkongruenz anzugeben, scheint mir nicht völlig geglückt zu sein. Deshalb will ich im folgenden zu zeigen versuchen, worauf es beruht, daß der Verfasser zur Planckschen Formel gelangt, ohne die Hypothese der „Nadelstrahlung“, d. h. der genannten Impulsübertragung auf das Molekül bei jedem Elementarprozeß.

Ich behaupte, daß der Verfasser zu diesem Ergebnis gelangt auf Grund einer Hypothese über den Elementarprozeß, welche ich als den Erfahrungen über die Lichtabsorption widersprechend gar nicht in Betracht gezogen habe. Diese Hypothese ist in § 5 in den Gleichungen (12), (13), (18), (18') ausgesprochen.

Um klar dartun zu können, worauf es mir ankommt, beschränke ich mich auf den Spezialfall eines unbeweglichen Moleküls. Der Elementarprozeß besteht in Absorption bzw. Emission der Energie $h\nu$. Diese aber kommt nicht aus bzw. geht nicht nach einer bestimmten Richtung, sondern ist nach einer bestimmten, von der Richtungsverteilung der Strahlung unabhängigen Winkelfunktion σ über die Richtungen verteilt. Diese Hypothese kann man für die Emission ruhig aufstellen, ohne mit der

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 297, 1924, Nr. 4/5.

Erfahrung in Konflikt zu geraten; mit unserem Wissen über die Gesetze der Absorption ist sie unvereinbar.

Der Anschaulichkeit halber spezialisiere ich die Funktion σ so: jeder Absorptionsakt besteht in der Aufnahme eines halben Quants, das in der positiven X-Richtung auf das Atom zukommt, und eines halben Quants, das in der negativen X-Richtung auf das Atom zukommt. Die diesen beiden Richtungen entsprechenden monochromatischen Strahlungsdichten seien ϱ_+ und ϱ_-. Das Wahrscheinlichkeitsgesetz für einen Absorptionsakt ist dann nach (18')

$$W = b e^{1/2 \lg \varrho_+ + 1/2 \lg \varrho_-} = b \sqrt{\varrho_+ \varrho_-} .$$

Wenn die Strahlung überhaupt nur in einer Richtung, z. B. der positiven X-Richtung, an das Molekül herankommt, so ist $\varrho_- = 0$, und es findet überhaupt keine Absorption statt. Wenn ϱ_+ und ϱ_- beide von Null verschieden, aber einander nicht gleich sind, so wird von den beiden in Betracht kommenden Strahlenbündeln jedes nicht in gleichem Verhältnis, sondern nur absolut gleichviel durch Absorption geschwächt.

Wenn die Medien unserer Erfahrung aus solchen Molekülen aufgebaut wären, hätte es gar keinen Sinn, vom Absorptionskoeffizienten für eine Lichtart zu reden.

Es ist klar, daß ein Molekül wie das vorhin betrachtete bei Elementarakten überhaupt niemals Impulse empfangen würde, daß es also — in einem Temperaturstrahlungsfelde bewegt — auch keine mittlere Reibungskraft erlitte.

All dies hängt damit zusammen, daß die Hypothese des Verfassers die Strahlungsentnahmen aus Bündeln verschiedener Richtung nicht als voneinander unabhängig behandelt. Dies muß man aber tun, um mit den elementarsten Erfahrungen über Absorption in Einklang zu kommen. Tut man es, so kommt man mit Notwendigkeit zu dem Ergebnis, daß bei jedem Elementarprozeß der Absorption oder Emission ein Impuls von der absoluten Größe $\frac{h\nu}{c}$ auf das Molekül übertragen wird.

Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung.

Von **G. Maneff** in Sofia.

(Eingegangen am 21. Januar 1925.)

Es ist der Versuch gemacht, das Relativitätsprinzip durch das erweiterte Reaktionsprinzip zu ersetzen. Es werden mit den Mitteln der klassischen Mechanik unter Benutzung der Nahewirkung alle Effekte der Relativitätstheorie erklärt; alle klassischen Begriffe von der universellen Zeit, dem euklidischen Raume und dem Äther haben sich bewährt.

§ 1. Über die Trägheit der Energie. Bekanntlich hat H. Poincaré[1]) bei Betrachtung der verschiedenen elektrodynamischen Theorien der bewegten Körper auf den Umstand hingewiesen, daß die Elektronentheorie, die am besten die Erscheinungen zu deuten pflegt, einen wesentlichen Defekt enthält; sie steht im Gegensatz zu dem Newtonschen Prinzip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung.

Die Lorentzsche Theorie unterscheidet sich von der Hertzschen auch dadurch, daß sie im allgemeinen keine solche Kräfte, die von der Materie und Elektrizität auf das Vakuum wirken können, annimmt, weil hier die sogenannten Maxwellschen Spannungen fehlen. Und damit die Durchführung des Reaktionsprinzips auch in der Lorentzschen Theorie gestattet sei, hat M. Abraham[2]) die Existenz einer elektromagnetischen Bewegungsgröße zugelassen.

Auf Grund der Relativitätstheorie setzte M. Planck[3]) voraus, daß es eine gesamte Bewegungsgröße für die ganze allgemeine Dynamik gibt, die also nicht nur das mechanische, sondern auch das elektromagnetische Gebiet umfaßt. Ohne direkt von der Relativitätstheorie auszugehen, gelangte F. Hasenöhrl[4]) zu demselben Ergebnis.

Das so erweiterte Reaktionsprinzip lautet folgendermaßen: Jeder Energiestrom σ soll einen Impuls von der Dichte hervorrufen:

$$\mathfrak{G} = \frac{\sigma}{c^2}, \tag{1}$$

woraus man die gesamte träge Masse der Energie

$$m = \frac{E}{c^2} \tag{2}$$

[1]) H. Poincaré, Électricité et optique 1901, S. 448.
[2]) M. Abraham, Ann. d. Phys. **10**, 105, 1903.
[3]) M. Planck, Phys. ZS. **9**, 828, 1908.
[4]) F. Hasenöhrl, Wien. Ber. **116** [2a], 1400, 1907.

erhält, d. h. jede Energieart besitzt eine träge Masse, welche sich numerisch durch den Quotienten aus der Energie und dem Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Schwingungen im Vakuum ausdrücken läßt ($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec).

Man bedenke weiter, daß F. Hasenöhrl[1]), indem er die gesamte Bewegungsgröße als durch die gesamte Energie gegeben betrachtete, zu der Lorentzschen Kontraktion gelangte.

Als Grundlage unserer folgenden Überlegungen werden wir die Gültigkeit des auch in bezug auf die Energie erweiterten Reaktionsprinzips und der absoluten Zeit der klassischen Mechanik annehmen.

Ist es aber möglich, an der absoluten Zeit festzuhalten, wenn hier die Lorentzsche Kontraktion auftritt (als Ergebnis der Trägheit) und daher auch die Lorentzschen Transformationen?

Bekanntlich hat Einstein die „Lorentzsche Ortszeit" nur deswegen als „Zeit" seiner Theorie proklamiert, um die Übereinstimmung seines Relativitätsprinzips mit dem Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit aufrechtzuerhalten. Hier wird aber das Relativitätspostulat nicht mehr angenommen. In der Tat folgt nach den Lorentzschen Transformationen, die, wie oben gesagt wurde, auch hier in Kraft treten, daß die entsprechenden Zeiten eines Ruhesystems und eines bewegten Systems sich voneinander unterscheiden; diese Zeiten beziehen sich bei uns nicht mehr auf identische Vorgänge. Das bewegte System hat nach unserem Prinzip auch eine Bewegungsgröße, die im Ruhesystem fehlt. Während die Zeit t' des bewegten Systems also eine reelle Zeit war, erscheint hier diese Zeit nur als eine für den Übergang von einem System zum anderen geeignete Parameterzeit; die Lorentzsche Ortszeit verliert hier ihre Realität und tritt bloß als eine mathematische Fiktion auf. Unsere Uhren gehen in allen Systemen mit gleichem Tempo, abgesehen davon, daß sie sich bewegen oder in Ruhe verharren (universelle Zeit).

Wenn wir also dem Relativitätsprinzip jede Gültigkeit in der Elektrodynamik absprechen wollen, müssen wir aber auch die gewöhnliche Mechanik von ihm frei machen. Das ist das einzige paradoxe Schlußergebnis in unserer Theorie. Die klassische Mechanik ordnet sich auch den Lorentzschen Transformationen unter, wobei man in keinen Widerspruch mit der alltäglichen Erfahrung gerät, da v^2/c^2 zu vernachlässigen

[1]) F. Hasenöhrl, Jahrb. d. Rad. u. Elektron. **6**, 485, 1909.

ist und also praktisch die Galileischen Transformationen und damit auch das klassische Relativitätsprinzip ihre Gültigkeit behalten.

Sind also die Lorentzschen Transformationen auch hier in Kraft, so treten die Längenkontraktion und die Zeitverlängerung des bewegten Systems bezüglich eines Ruhebeobachters, wie auch das negative Ergebnis des Michelsonschen Versuchs als Folge der Trägheit der Energie auf.

Endlich ist hier keine Ursache vorhanden, die Existenz des Äthers zu verneinen. Er wird eine Gruppe von Koordinatensystemen definieren, auf welche die Feldgleichungen in der einfachsten Form bezogen werden können.

§ 2. Über die Schwere der Energie. In der Diskussion zwischen Einstein und Abraham[1]) über die verschiedenen Gravitationstheorien gab es völlige Übereinstimmung darin, daß bei Ausarbeitung jeder Gravitationstheorie die Beziehungen zwischen Trägheit, Schwere und Energie auf rationalen Boden gestellt werden sollen. Während Einstein mit seinem, durch die Eötvösschen Versuche gestützten Äquivalenzprinzip die träge und die schwere Masse völlig identifizierte und daraus infolge der Trägheit der Energie zu der Schwere der Energie kam, stellte M. Abraham[2]) auf Grund derselben Versuche dem Energieträgheitssatz das Postulat von der Schwere der Energie gegenüber.

Die Formulierung des letzten lautet: in einem gegebenen Orte des statischen Gravitationsfeldes wirkt die Schwere auf alle Massenpunkte in gleicher Richtung und mit einer dem Energiegehalt proportionalen Kraft. Es versteht sich von selbst, daß mit diesem Postulat allen Energiearten eine Schwere zugeschrieben wurde: auch die elektromagnetische Energie hat ein Gewicht, d. h. die Lichtstrahlen werden durch die Schwere beeinflußt.

Zwischen dem Einsteinschen Äquivalenzprinzip und dem Postulat von der Schwere der Energie besteht ein wesentlicher Unterschied. Während das erste eine viel umfangreichere Bedeutung hat, indem es die träge und die schwere Masse als wesentlich gleich voraussetzt und so die Ersetzung einer gleichbeschleunigten Bewegung mit einem Gravitationsfeld ermöglicht, sichert das zweite nur die Proportionalität zwischen Trägheit und Schwere.

Die erste Frage ist die Bestimmung (in den verschiedenen Punkten eines statischen Gravitationsfeldes) der Größe der schweren Masse der

[1]) Ann. d. Phys. **38**, 1056 u. 1059, 1912 und **39**, 444 u. 704, 1912.
[2]) M. Abraham, Phys. ZS. **13**, 793, 1912.

Energie, welche gemäß dem Postulat von der Schwere der Energie ihr zugeschrieben werden kann. Es sei m ihre träge Masse und r ihr Abstand vom Gravitationszentrum. Nach dem Energieprinzip geschieht die nach einer Verrückung dr entgegen der anziehenden Wirkung der Kraft $F = -\frac{\varkappa m M}{r^2}$ geleistete Arbeit auf Kosten der kinetischen Energie E dieser Masse, unter Voraussetzung, daß andere äußere Kräfte fehlen. Man hat also:

$$-\frac{\varkappa m M}{r^2} dr = dE. \tag{3}$$

Man ersetzt m aus (2) und integriert zwischen r_1 und r_2 bzw. E_1 und E_2:

$$-\int_{r_1}^{r_2} \frac{\varkappa M}{c^2 r^2} dr = \int_{E_1}^{E_2} \frac{dE}{E}$$

oder

$$E_1 = E_2 \cdot e^{-\frac{\varkappa M}{c^2}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)} \tag{4}$$

Sei jetzt $E_2 = E_0$ die sich außerhalb der Einwirkung des Gravitationszentrums befindende Energie, d. h. bei $r = \infty$ und $E_1 = E$ die kinetische Energie in irgend einem Punkte des Gravitationsfeldes. Dann ist:

$$E = E_0 \cdot e^{\frac{\varkappa M}{c^2 r}}. \tag{5}$$

Nach Division mit c^2 erhält man schließlich:

$$m = m_0 \cdot e^{\frac{\varkappa M}{c^2 r}}. \tag{6}$$

Die letzte Gleichung gibt den Wert der trägen Masse der Energie in den verschiedenen Punkten des Gravitationsfeldes an. Infolge der erwähnten Proportionalität zwischen träger und schwerer Masse bezieht sich die letzte Gleichung auch auf die schwere Masse.

Die Niveauflächen mit gleichen Mengen von kinetischer Energie und Masse (schwere wie auch träge) sind konzentrische Kugelflächen um das Gravitationszentrum.

Man fragt sich, ob es möglich ist, der elektromagnetischen Energie eine schwere Masse zuzuschreiben, wenn sie sich mit der Grenzgeschwindigkeit $c = 10^{10}$ cm/sec fortpflanzt, und nach dem in § 1 Gesagten und dem Umstand, daß in der modernen Physik keine Fernwirkung dargestellt werden kann, folgt, daß die Wirkungsübertragung der im Gravitationsfeld

anziehenden Kraft höchstens mit der Geschwindigkeit c erfolgt und eine momentane Übertragung ($c = \infty$) gänzlich ausgeschlossen ist. Offenbar ist das nur dann möglich, wenn wir uns an den Äther, der hier verbleibt, wenden. Man setzt voraus, daß der Äther im Gravitationsfeld sich unter der Einwirkung der vom Gravitationszentrum entstehenden Anziehungskräfte in einen besonderen Zustand der Gravitationspolarisation setzt.

Wenn man das Äthermedium weit außerhalb der Gravitationseinwirkungen betrachtet, hat man den elastischen Ätherteilchen eine gewisse Masse zuzuschreiben; daraus erklärt sich die Existenz der Trägheit der Energie und die endliche Geschwindigkeit der Impulsströmungen im Äther. Ebenfalls wird sich die Impulsströmung in einem homogenen Mittel bei den elastischen Ätherteilchen kräftefrei erhalten, wobei sie auch ihre eigene Geschwindigkeit beibehält. Hier gewinnen die Maxwellschen Spannungen ihren physikalischen Sinn, durch die sie auch für den ruhenden Äther legitimiert werden[1]).

Sollen sich aber die Ätherteilchen in einem statischen Gravitationsfeld befinden, so erwerben sie infolge der Schwere auch eine schwere Masse, indem sie zugleich ihre träge Masse vermehren um einen der schweren Masse gleichen Betrag, wie die Galileischen und Eötvösschen Versuche zeigen. Trotz ihrer Konstanz wird dann die Impulsströmung ihre Geschwindigkeit beim Durchgang durch das Äthermedium, wo die Trägheit an den verschiedenen Stellen verschieden ausfällt, wechseln müssen. Freilich können wir dem Äthermedium außer der kleinen durch die Schwere bedingten Deformation keine weitere Eigenschaften zuschreiben, so daß es im Lorentzschen Sinne in Ruhe verharrt[2]).

Es läßt nun also die Gravitationspolarisation die Schwere der Energie begreiflich machen, indem sie uns zugleich darauf hinweist, daß die Gravitationseinwirkungen im Äther lokalisiert seien und einen Lichtstrahl hier auch dann frei beweglich bezeichnen, wenn er Schwerewirkungen unterliegt. Diese Umstände geben Veranlassung, das statische Gravitationsfeld als selbständige Realität aufzufassen, unabhängig vom Massenzentrum. Dieselbe Aussonderung erfolgt auch in der allgemeinen Relativitätstheorie, es wird aber dort eine Begründung und eine Veranschaulichung nicht gegeben[3]).

[1]) M. Planck, Phys. ZS. **9**, 828, 1908.

[2]) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern, 1906, S. 4.

[3]) E. Reichenbächer, Phys. ZS. **22**, 234 u. 634, 1921.

Dann können wir endlich in einem statischen Gravitationsfeld den Impulssatz für den Lichtstrahl in der Form schreiben:

$$m \cdot c = \text{konst} \tag{7}$$

und daher in Verbindung mit (6)

$$c_1 = c \cdot e^{-\frac{\varkappa M}{c^2 r}}. \tag{8}$$

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten elektromagnetischer Impulsströmungen im statischen Gravitationsfeld verteilen sich in konzentrischen Kugelflächen, nach dem Gravitationszentrum abnehmend, ganz im Gegensatz zur Massenverteilung.

Nach einer Reihenentwicklung von (8) und Beschränkung bloß auf zwei Gliedern folgt:

$$c_1 = c\left(1 + \frac{U}{c^2}\right), \tag{9}$$

wo $U = -\frac{\varkappa M}{r}$. Diese Formel fällt mit der für die Relativitätstheorie maßgebenden Formel von der Lichtgeschwindigkeit im Gravitationsfeld völlig zusammen.

Wendet man (5) auf das Gravitationsfeld der Erde an, dann auf das der Sonne und dividiert man untereinander die so erhaltenen Ausdrücke, in beiden Fällen auf die entsprechenden Oberflächen der Erde und Sonne bezogen, so bekommt man:

$$E_1 = E_2 \cdot e^{-\frac{\varkappa M_2}{c^2 r_2} + \frac{\varkappa M_1}{c^2 r_1}}.$$

Wird das Potential auf der Oberfläche im Vergleich zu dem auf der Sonnenoberfläche als Null angenommen, so erhält man:

$$E_1 = E_2 \cdot e^{-\frac{\varkappa M_2}{c^2 r_2}}, \tag{10}$$

und nach Anwendung dieses Ausdrucks (10) auf die Energie emittierter Spektrallinien, bei Berücksichtigung des Quantensatzes $E = h \cdot \nu$, so erhält man nach Division mit h (elementares Wirkungsquantum) Reihenentwicklung der rechten Seite und Beschränkung auf zwei Glieder:

$$\nu_1 = \nu_2 \cdot \left(1 + \frac{U}{c^2}\right). \tag{11}$$

Das ist der Einsteineffekt der Relativitätstheorie, die sogenannte Rotverschiebung der Spektrallinien.

§ 3. Ablenkung der Lichtstrahlen im Gravitationsfeld. Um die Gleichungen eines bewegten Massenpunktes in einem selbständigen

Gravitationsfeld erhalten zu können, bedient sich M. Abraham[1]) der Lagrangeschen Methode, und da die Lagrangesche Funktion nicht nur von den Zeitableitungen, sondern auch von den Ableitungen dieser Funktionen nach den räumlichen Koordinaten abhängt, erhält er:

$$-\frac{dG}{dt}+\frac{\partial L}{\partial \psi}\cdot \operatorname{grad}\psi = 0. \tag{12}$$

Die träge Kraft wird durch den ersten Term der linken Seite dieser Gleichungen und die schwere Kraft durch den zweiten dargestellt.

Dieses Abrahamsche Ergebnis dient uns als Leitfaden bei der Untersuchung der Bewegung eines Lichtstrahls im statischen Gravitationsfeld.

Deswegen fangen wir mit dem Einfluß der Trägheit auf den Strahl an. Zu diesem Zwecke benutzen wir dieselbe Methode, welche Einstein in seiner ersten Gravitationstheorie ohne nichteuklidische Methoden verwendet[2]). Wir werden dabei nur erwähnen, daß man mit Hilfe des Huygensschen Prinzips auf eine Krümmung der in einem Gravitationsfeld sich quer fortpflanzenden Lichtstrahlen schließen kann. Es wird dort vom Ausdruck (9) Gebrauch gemacht. Es kann aber gleichberechtigt auch der genauere Ausdruck (8) benutzt werden. Die so erhaltene Ablenkung der Strahlen beruht auf der Trägheit und beträgt die Hälfte von dem Betrag, den die Messungen geliefert haben. Einstein fand auch die zweite Hälfte mit nichteuklidischen Methoden.

Um die andere Hälfte dieser Ablenkung erhalten zu können, berücksichtigen wir auch die Schwere der Energie. Wenn man von der Ablenkung einer ebenen Welle (und damit des geradlinigen Strahles) durch die Trägheit in der oben geschilderten Weise spricht, wird kein Wort über die Schwere der ebenen Welle bzw. des Strahles gesagt. In seinem Verlauf geht der Lichtstrahl durch verschiedene Punkte, wo die Schwere der Energie verschieden ausfällt oder, um ein anschauliches Bild zu haben, wir können uns vorstellen, daß der Lichtstrahl durch den polarisierten Äther geht, der von den Gravitationskräften um das Gravitationszentrum zusammengedrückt ist. Stellen wir uns den Strahlenweg im ganzen Gravitationsfeld gestreckt vor, so erfährt er eine Krümmung nur deswegen, weil er in den verschiedenen Punkten verschiedene Maße besitzt. Es handelt sich jetzt um die Bestimmung dieser durch die Schwere der Energie bedingten Krümmung. Die Schwereänderung ist stets nach der

[1]) M. Abraham, Theorie der Elektrizität **2**, 382, 1920.
[2]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **35**, 898, 1911.

Richtung der Normale n' des Strahles, und zwar nach der Seite wachsenden n' gerichtet. Die Ablenkung des Elements ds wird also:

$$\frac{1}{m} \cdot \frac{\partial m}{\partial n'} \cdot ds \tag{13}$$

und in Verbindung mit (6):

$$-\frac{\varkappa M}{c^2 r^2} \cdot \frac{\partial r}{\partial n'} \cdot ds = -\frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial U}{\partial n'} \cdot ds. \tag{14}$$

Integriert man von $-\infty$ bis $+\infty$, so erhält man die totale Ablenkung des Strahles durch die Schwere im Gravitationsfeld:

$$\beta = -\frac{1}{c^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial U}{\partial n'} \cdot ds = \frac{2\varkappa M}{c^2 R}. \tag{15}$$

Für diese Ablenkung erhält man denselben Wert wie bei der Berücksichtigung der Trägheit. Die gesamte Ablenkung unter der Wirkung von Trägheit und Schwere wird

$$2\beta = \frac{4\varkappa M}{c^2 R}. \tag{15'}$$

Setzt man die entsprechenden Sonnenkonstanten in die obige Formel ein, so bekommt man:

$$2\beta = 1{,}74'',$$

d. h. gerade den bei den astronomischen Messungen sich ergebenden Wert.

Und nicht nur der Abrahamsche Ausdruck (12), der die Gleichheit beider Ablenkungen nach der Trägheit bzw. nach der Schwere besagt, sondern auch die ähnliche Konstruktion der (6) und (8) erklären die Gleichheit beider Effekte.

§ 4. Die Perihelbewegung des Merkurs. Nun wollen wir der im Sinne der Newtonschen Mechanik ungeklärten Perihelverschiebung der Planeten, speziell des Merkurs, welche sich aus der Beobachtung nachweisen läßt und den Wert von rund 43″ pro Jahrhundert beträgt, Rechnung tragen.

Hier muß man, wie bei den Lichtstrahlen, den Einfluß von Trägheit und Schwere der Energie berücksichtigen; man bemerkt aber, daß hier kein selbständiges Gravitationsfeld vorliegt. In diesem Falle erfolgt die Übertragung der Energie mit der Geschwindigkeit v, die im Vergleich mit $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec sehr klein ist. Darum muß man den Einfluß der vom Gravitationszentrum stammenden Kräfte heranziehen.

Zuerst bestimmen wir den Einfluß des selbständigen Gravitationsfeldes auf die vom Planeten übertragene Energie. Hier gelangt man zu

denselben Ausdrücken (6) und (8) für die schwere Masse und die Geschwindigkeit der Energie; in diesem zweiten Falle hat man aber v_1, v statt c_1, c oder

$$v_1 = v \cdot e^{-\frac{\varkappa M}{c^2 r}}. \tag{8'}$$

Die Ablenkung infolge der Trägheit im Gravitationsfeld drückt sich wieder durch (14) aus. Die Integration von (14) erfolgt aber hier längs der Bahn des Himmelskörpers. Deswegen ist

1. $ds = r\,d\varphi$; 2. $r = \dfrac{p}{1 + e\cos\varphi}$; 3. n' fällt mit r zusammen

oder

$$\gamma = \frac{1}{c^3}\int_0^{2\pi} \frac{\varkappa M}{r^2}\cdot r\,d\varphi = \frac{\varkappa M}{c^2}\int_0^{2\pi} \frac{1 + e\cos\varphi}{p}\cdot d\varphi, \quad \text{da} \quad p = a(1 - e^2),$$

indes folgt

$$\gamma = \frac{2\pi\varkappa M}{c^2 a(1 - e^2)}. \tag{16}$$

Die Ablenkung infolge der Schwere der Energie wird dieselbe sein, wie die infolge der Trägheit; es genügt also, denselben Gedankengang wie in § 3 anzuwenden und man gelangt wieder zu (14) und daraus nach Integration, wie das oben geschah, zu (16).

Da die Masse des bewegten Himmelskörpers sich noch um eine Zusatzmasse, die Masse der Energie (da der Planet Punkte des Gravitationsfeldes mit verschiedenen Potentialen passiert und daher verschieden schwer wird), vergrößert, so tritt eine gewisse Störung in der Zentralbewegung auf, und da zugleich mit der schweren Masse auch die träge Masse der Energie des Planeten variiert, so wird sich eine veränderliche Störungskraft im Gravitationszentrum induzieren, die die anziehende Wirkung der Newtonschen Kraft vergrößert.

Wir nehmen zwei benachbarte Punkte der Planetenbahn; es soll der eine dem Perihel entsprechen; wir bezeichnen ihn mit dem Index 0. Mittels (6) bestimmt man die Änderung der schweren Masse

$$\Delta m = m \cdot \left(e^{\frac{\varkappa M}{c^2 r_0}} - e^{\frac{\varkappa M}{c^2 r}}\right). \tag{17}$$

Dieselbe Formel dient auch zur Messung der Änderung der trägen Masse [1]). Entwickelt man in (17) die Exponentialfaktoren in Reihen und

[1]) G. Maneff, C. R. **179**, 96, 1924. Hier weicht die Methode von der des Textes ein wenig ab.

beschränkt sich auf nur zwei Glieder, so betragen die vernachlässigten Glieder für Merkur $10^{-8}:1$.

Die induzierte Störungskraft im Gravitationszentrum wird

$$F = -\frac{d}{dt}(\Delta m . v). \tag{18}$$

Hier ist v die Geschwindigkeit des Planeten längs seiner Bahn. In diesem Falle ist nur die Radialkomponente von v für uns von Bedeutung.

Ersetzt man in (18) den entwickelten Ausdruck von (17), weiter $v = \frac{dr}{dt}$, und fügt man noch die Störungskraft zu der Newtonschen hin, so erhält man

$$F = -\frac{\varkappa m M}{r^2}\left[1 + \frac{1}{c^2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 - \frac{1}{c^2}\left(r - \frac{r^2}{r_0}\right)\frac{d^2 r}{dt^2}\right]. \tag{19}$$

Diese Gleichung für die gesamte Anziehungskraft erinnert an die Webersche elektrodynamische Gleichung. Es besteht jedoch nicht nur ein äußerlicher Unterschied, sondern auch die Erhaltungsweise ist verschieden. Die Gleichung (19) ist auf dem Nahewirkungsprinzip aufgebaut, während die Webersche auf dem Fernwirkungsprinzip beruht.

Wird also die momentane Übertragung der Newtonschen Mechanik wieder zugelassen, d. h. setzt man in (19) $c = \infty$, so verschwindet die störende Anziehungskraft und statt der Differentialgleichung erhält man den Integralausdruck der Newtonschen Kraft.

Auch die Lösung von (19) ist von der Weberschen Gleichung[1]) verschieden. Hier gelangt man nach Erniedrigung der Ordnung der Gleichung und Benutzung von Polarkoordinaten zu einem elliptischen Integral, dessen Lösung gewisse Analogie mit derjenigen Einsteins aufweist[2]).

Nur von der störenden Anziehungskraft erhält man für das Vorrücken des Planetenperihels den wieder durch (16) gegebenen Wert. Auf diese Weise erhält man von der Trägheit und Schwere im selbständigen Gravitationsfeld und von der vom Gravitationszentrum ausgehenden störenden Anziehungskraft die Gesamtverschiebung

$$3\gamma = \frac{6\pi\varkappa M}{c^2 a(1-e^2)}, \tag{20}$$

welcher Ausdruck vollkommen mit dem von der allgemeinen Relativitätstheorie erhaltenen Ausdruck identisch ist.

---

[1]) Tisserand, Méc. céleste **4**, 499, 1896.

[2]) G. Maneff, Annuaire de l'univ. de Sofia, Fac. phys. mat. **2**, 153, 1924, Nr. 2.

§ 5. Transversale und Radialgeschwindigkeit und Masse. Die Formel (8) gibt die Geschwindigkeitsverteilung und die Formel (6) die Masseverteilung in einem statischen Gravitationsfeld. Auf einer gegebenen Kugelfläche und in einem Punkte des unendlich kleinen Gebietes der zu dieser Fläche tangentialen Ebene wird sich die durch (8) bestimmte Geschwindigkeit infolge der bloßen Trägheit stets erhalten. Nach diesen Richtungen übt die Schwere keinen Einfluß aus; so daß (8), die transversale Geschwindigkeit des Massenpunktes, sich vergrößert bzw. verkleinert, je nachdem der Massenpunkt unterwegs kleinere bzw. größere schwere Massen annimmt. Variiert man die Masse m, so daß sie wächst, so variiert auch die Geschwindigkeit c, indem sie abnimmt. Bezeichnet man diesen Zustand mit dem Index 1, behält die Konstanz der Masse m in radialer Richtung bei und variiert bloß die Geschwindigkeit, indem man diesen Zustand mit 2 kennzeichnet, so hat man die Gleichung:

$$(m_1 + \delta m_1)(c_1 - \delta c_1) = m_2(c_2 - \delta c_2)$$

oder

$$m_1 c_1\left(1 + \frac{\delta m_1}{m_1} - \frac{\delta c_1}{c_1}\right) = m_2 c_2\left(1 - \frac{\delta c_2}{c_2}\right).$$

In Verbindung mit (7)

$$\frac{\delta m_1}{m_1} - \frac{\delta c_1}{c_1} = -\frac{\delta c_2}{c_2}.$$

Aus (6) und (8) erhält man dann

$$-\frac{\varkappa M}{c^2 r^2}\cdot\delta r - \frac{\varkappa M}{c^2 r^2}\cdot\delta r = -\frac{\delta c_2}{c_2}$$

oder

$$c_2 = c \cdot e^{-\frac{2\varkappa M}{c^2 r}}. \tag{21}$$

Dies ist die Geschwindigkeit, mit der sich der Massenpunkt in radialer Richtung bewegen würde, falls er dieselbe träge Masse beibehält. Auf diese Weise wird der Lichtstrahl, der Schwere und der Trägheit der Energie zufolge, statt vom Gravitationszentrum angezogen zu werden, eine Abstoßung, d. h. eine Verzögerung erfahren müssen.

Zugleich zeigt sich hier, daß wir direkt die totale Ablenkung (15') von der Trägheit und von der Schwere erhalten könnten, wenn wir das Huygenssche Prinzip auf die Lichtstrahlen, die sich mit der radialen Geschwindigkeit (21) fortpflanzen, anwenden.

Ebenfalls bekommt man, bei der Erhaltung der Geschwindigkeit des Massenpunktes in radialer Richtung, für die radiale Masse den Wert

$$m_r = m_0 \cdot e^{\frac{2\varkappa M}{c^2 r}}. \tag{22}$$

Die Transversalmasse ist mit (6) gegeben.

Eine direkte experimentelle Feststellung der Existenz radialer schwerer Masse ist unmöglich, und wenn diese für die träge Masse im elektromagnetischen Felde nur mit äußerst verfeinerten Methoden und bei wesentlicher Annäherung des v^2/c^2 an die Einheit zu verwirklichen ist, so wird sie hier wegen äußerster Kleinheit des Faktors $2\varkappa M/c^2 r$ unmeßbar klein.

Eine indirekte Feststellung geschieht durch die Ergebnisse des hier verfolgten Gedankenganges.

§ 6. Übergang zu den Gleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie. Der Begriff von radialer Geschwindigkeit führt uns zu dem folgenden, theoretisch wichtigen Schlusse.

Man bestimmt den Abstand ds zwischen zwei unendlich nahen Punkten im Gravitationsfeld. Wenn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in allen Richtungen eine und dieselbe ist, so wird

$$ds^2 = dr^2 + r^2 d\Theta^2 + r^2 \sin^2\Theta \, . \, d\varphi^2. \tag{23}$$

In der Richtung von dr ist aber die radiale Geschwindigkeit kleiner, da in derselben Richtung alle Abstände infolge der Schwere der Energie verkürzt sind. Um den genauen Ausdruck für ds im Gravitationsfeld hinschreiben zu können, ist es notwendig, den Abstand dr so weit zu vergrößern, als er infolge der kleineren Radialgeschwindigkeit abgenommen hatte, d. h. genau um das Verhältnis zwischen radialer und transversaler Geschwindigkeit. Es wird also $e^{\frac{\varkappa M}{c^2 r}} \, . \, dr$ statt dr geschrieben und man erhält für ds im Gravitationsfeld die Formel

$$ds^2 = e^{\frac{2\varkappa M}{c^2 r}} \, . \, dr^2 + r^2 \, . \, d\Theta^2 + r^2 \, . \, \sin^2\Theta \, . \, d\varphi^2. \tag{24}$$

Offenbar ist (24) ein nichteuklidischer Ausdruck. In Verbindung mit dem vorigen Paragraphen soll bemerkt werden, daß das so aufgebaute Intervall sich auf eine auch in radialer Richtung konstante Masse bezieht, d. h. jede längs des durch (24) gegebenen Intervalls bewegte Masse wird nach dem Trägheitssatz die Geschwindigkeit (8) besitzen. Wenn man Raum und Zeit nach der Minkowskischen Methode vereinigt und berücksichtigt, daß hier die Geschwindigkeit nicht gleich c ist, sondern, wie gesagt wurde, sich aus (8) bestimmt, erhält man

$$ds^2 = c^2 \, . \, e^{-\frac{2\varkappa M}{c^2 r}} \, . \, dt^2 - e^{\frac{2\varkappa M}{c^2 r}} \, . \, dr^2 - r^2 (d\Theta^2 + \sin^2\Theta \, . \, d\varphi^2). \tag{25}$$

Nach einer Reihenentwicklung des Exponentialfaktors und Beschränkung auf zwei Gliedern folgt:

$$ds^2 = c^2 \cdot \left(1 - \frac{\alpha}{r}\right) \cdot dt^2 - \frac{dr^2}{1 - \alpha/r} - r^2 (d\Theta^2 + \sin^2\Theta \cdot d\varphi^2), \quad (26)$$

wo $\alpha = \frac{2\varkappa M}{c^2}$ ist.

Dies ist die Schwarzschild-Einsteinsche Gleichung.

Da, wie oben erwähnt wurde, die träge Masse des längs (24) bewegten Körpers sich erhält, so ist seine Bewegung im Gravitationsfeld kräftefrei, d. h. sie gehorcht dem Trägheitssatz. Da andererseits hier ds nichteuklidischen Charakter besitzt, so ist die Bewegung nicht eine geradlinig-gleichförmige, sondern wird durch die Bewegung längs einer geodätischen Linie ersetzt. Der Galileische Trägheitssatz lautet also:

$$\delta \int ds = 0. \quad (27)$$

Das oben Geschilderte in diesem Paragraphen führt uns zu einem wesentlichen Punkte unserer Darstellung. Der nichteuklidische Charakter von (24), (25) und (26) besteht nicht etwa darin, daß der Raum nichteuklidisch sei, sondern darin, daß in radialer Richtung ein besonderer Ätherzustand im Gravitationsfeld stattfindet, wovon wir in § 2 gesprochen haben, und welcher Zustand, dem Prinzip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung zufolge, die Existenz der Schwere der Energie bestimmt.

§ 7 Kosmologische Betrachtungen. Es sei im Weltall, das wir hier als Ganzes betrachten wollen, die Materie gleichmäßig verteilt. Wenden wir das Postulat von der Schwere der Energie an. In diesem Falle wird der Ausdruck für die kinetische Energie im Gravitationsfeld von (6) verschieden, da bei der Integration von

$$-\int_{r_1}^{r_2} \frac{\varkappa M}{c^2 r^2} \cdot dr = \int_{E_1}^{E_2} \frac{dE}{E}$$

die Masse M ebenfalls veränderlich und von r abhängig ist, d. h.

$$M = {}^4/_3 \pi r^3 \varrho, \quad (28)$$

wo ϱ die Dichte der Materie darstellt. Dann erhält man nach der Substitution und Integration:

$$E_2 = E_1 \cdot e^{-\varepsilon(r_2^2 - r_1^2)}, \qquad \text{wo} \qquad \varepsilon = \frac{2\pi\varkappa\varrho}{3c^2}.$$

Sei $E_1 = E_0$ die kinetische Energie in der Nähe des Weltzentrums, dann ist $r_1 = 0$ und $E_2 = E$ die kinetische Energie an irgend einem anderen Weltpunkt, also:

$$E = E_0 \cdot e^{-\varepsilon r^2}. \tag{29}$$

Dieser Ausdruck zeigt, daß in dem Unendlichfernen $E = 0$ ist, d. h. dort hat sich die kinetische Energie vollkommen in potentielle Energie umgewandelt. Daraus folgt noch, daß die Dichte der kinetischen Energie in dem Unendlichfernen verschwindet, ohne daß sie in allen Weltpunkten gleich Null zu sein braucht. Da die Dichte der in den verschiedenen Punkten des kosmischen Feldes lokalisierten kinetischen Energie endlich ist und außerdem die Geschwindigkeit der Wirkungsübertragung im Kosmos die entsprechende Lichtgeschwindigkeit nicht übertrifft, so wird die auf einen Massenpunkt ausgeübte Einwirkung im Weltall weder unbestimmt noch unendlich groß. Bezüglich der Energie ist die Welt eine sphärisch unvollendete Unendlichkeit[1]). Das ist eine euklidische sphärische Welt, an deren Grenzgebieten die Bewegungsenergie Null wird; hier haben wir eine Energiebarriere, das Gehege jeder Bewegung.

Bestimmen wir die Geschwindigkeit der Übertragung des selbständigen kosmischen Feldes im Äther. Nach Division beider Seiten von (29) mit c^2 erhält man in Verbindung mit (2) und (7):

$$c = c_0 \cdot e^{\varepsilon r^2}. \tag{30}$$

Dieser Ausdruck zeigt, daß c alle möglichen Werte von c_0 bis ∞ annehmen kann. Wir befinden uns in der Zone, wo $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec ist. In Weltgebieten, die sich näher am Weltzentrum befinden, nimmt c mehr ab, und in Gebieten, die sich in die Unendlichkeit erstrecken, konvergiert c gegen keine endliche Grenze, sondern wächst unbeschränkt. Offenbar beruht das auf der Ätherstruktur und es nimmt, wie man sich auch ausdrücken kann, die Ätherdichte nach dem Unendlichfernen ab. In der Unendlichkeit selbst fehlt jede Trägheitswirkung und c wird unendlich, d. h. fällt mit der Geschwindigkeit der Wirkungsübertragung der Newtonschen Mechanik zusammen.

Man kann einen ähnlichen Ausdruck für ds, wie in § 6, konstruieren. Man erhält in der Tat bei Berücksichtigung von (29) und (30) die Gleichung

$$ds^2 = c^2 \cdot e^{2\varepsilon(r^2 - r_0^2)} \cdot dt^2 - e^{-2\varepsilon r^2} \cdot dr^2 - r^2 (d\Theta^2 + \sin^2\Theta \cdot d\varphi^2). \tag{31}$$

[1]) H. Seeliger, Münchener Ber. 1909, S. 1.

In dem ersten Gliede links wird c_0 durch $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec ersetzt und r_0 ist konstant, gleich dem Abstand unseres Standpunkts vom Weltzentrum.

Außerdem erhält man nach Anwendung des Quantensatzes für die emittierten Spektrallinien auf Punkte des Kosmos gemäß (29) und nach Division mit h:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{-\varepsilon r^2}. \tag{32}$$

(32) stellt die Verschiebung der Spektrallinien dar. In den Spiralnebeln wurde ein solcher Effekt[1]) entdeckt, der seine Ursache auch dem verdanken kann, daß die emittierten Spektrallinien von Punkten entweder eines Systems mit Zentrum oder einzelner solcher Systeme herkommen. Der durch (32) ausgedrückte Effekt, der in der Einsteinschen Theorie fehlt, stützt also im allgemeinen die Idee von einer Welt mit Zentrum.

Unabhängig davon sind wir imstande, die folgende Welt aufzubauen: wir nehmen den angenäherten Ausdruck von (29) als gültig an, d. h.

$$E = E_0 \cdot (1 - \varepsilon r^2). \tag{33}$$

Als Grenzbedingung erhält man hier:

$$r^2 = \frac{1}{\varepsilon}. \tag{34}$$

Bestimmt man M und r aus (28) und (33), so erhält man Größen von derselben Ordnung wie diejenigen, die Einstein[2]) für die Masse und den Krümmungshalbmesser in seiner endlichen zentrumslosen, nichteuklidischen Welt ableitet. Bei uns zeigt die Formel (33), daß die kinetische Energie in einer sphärischen euklidischen Welt im endlichen Abstand r verschwindet. An der Grenzfläche wird jede Bewegung gebremst und die Welt vor einer Massendissipation geschützt. Das ist eine Folge der Schwere der Energie.

Dieses Zusammenfallen der Ergebnisse von einer endlichen Kugelwelt mit denen einer endlichen nichteuklidischen Welt führt auf den Gedanken, daß Einsteins Konstruktion auf einer angenäherten Lösung begründet ist. Es gelingt, nur das kosmologische Glied λ[3]) mit seinem entsprechenden Werte in der erweiterten Poissonschen Gleichung zu ersetzen, und es läßt sich feststellen, daß er die Massendichte mit dem Faktor $(1 - \alpha/2r)$ multipliziert, wo $\alpha = 2\varkappa M/c^2$ ist.

[1]) A. S. Eddington, The math. theory of relativity 1923, S. 162.
[2]) A. Einstein, Berl. Ber. 1917, S. 142.
[3]) Derselbe, ebenda. Gleichungen (14) und (2).

Die strenge Schwarzschildsche Lösung[1]), wie sie mit (26) gegeben ist, gilt aber bei Erfüllung der Bedingung:

$$r = (R^3 + \alpha^3)^{1/3}, \tag{35}$$

und diese Gleichung hat dann keine endlichen kritischen Punkte. Bei dem Problem der Perihelbewegung des Merkurs kann man mit angenäherter Lösung bei Vernachlässigung von Größen der Ordnung 10^{-12} genügende Dienste leisten. Das geschieht ebenfalls bei der Ablenkung von Strahlen, wie auch bei der Rotverschiebung; bei kosmologischen Betrachtungen aber, wo man sich genau von den Dimensionen und dem Aufbau der Welt Rechenschaft geben muß, kommt man mit einer angenäherten Lösung zu unsicheren und unbefriedigenden Schlußfolgerungen.

Setzt man den obenerwähnten Wert für r der Gleichung (35) in den Faktor $(1 - \alpha/2r)$ ein, so wird die Welt eine unendliche, obschon auch eine nichteuklidische. In diesem Falle steht aber die allgemeine Relativitätstheorie im Gegensatz zu ihrem Relativitätsprinzip, da die auftretenden Grenzbedingungen eine bestimmte Auswahl des Bezugssystems voraussetzen, und zweitens im Widerspruch zu dem Machschen Prinzip Einsteins, nach dem die Trägheit durch die Zusammenwirkung aller Weltmassen zustande kommt.

Diese Mängel sind bei unserer Entwicklung nicht vorhanden, da wir erstens von Anfang an das Relativitätsprinzip abgelehnt haben und zweitens die Trägheit durch die Materie zwar bedingt, aber nicht beeinflußt wird, da für uns das Machsche Prinzip der allgemeinen Relativitätstheorie nicht existiert.

Unsere Welt ist eine euklidische und es fehlen ihr infolge der Schwere der Energie und des Nähewirkungsprinzips die Mängel der Newtonschen Welt. In der Tat erfolgt in ihr die kräftefreie Bewegung eines materiellen Punktes nicht geradlinig-gleichförmig, sondern, wie im gewöhnlichen Gravitationsfeld, längs einer geodätischen Linie. Für sie gilt das nichteuklidische Intervall ds, das mit (31) gegeben wurde. Daraus sieht man, wie die nichteuklidische Geometrie wieder auftritt, wobei jetzt nicht der physikalische Raum selbst nichteuklidisch ist, sondern im Laufe der Zeit der Massenpunkt in radialer Richtung durch die Gravitationspolarisation des Äthers beeinflußt wird, das wir früher als Schwere der Energie betrachtet haben. Also ist diese letztere Polarisation jene wirkende Bindungskraft Riemanns, die die metrischen Relationen in dem geometrischen Raume und die von uns zu verwendende Geometrie bestimmen.

[1]) Schwarzschild, Berl. Ber. 1916, S. 189.

§ 8. Zusammenfassung. Während also die Gravitation die Ursache der Beseitigung des zweiten Postulats der speziellen Relativitätstheorie, nämlich des Prinzips von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit geworden ist, zwingt uns das kosmologische Problem, auch ihr erstes Relativitätspostulat zu verwerfen. Im ersten Falle wurde die Frage nur durch eine Umfassung der speziellen Relativitätstheorie durch die allgemeine entschieden, im zweiten sind wir aber genötigt worden, das kinematische Prinzip von der Relativität durch ein dynamisches, das erweiterte Reaktionsprinzip, zu ersetzen. Was hat man nun damit erlangt? Nicht nur, daß mit den Mitteln der klassischen Mechanik unter Benutzung der Nahewirkung alle Effekte der Relativitätstheorie erklärt wurden, sondern daß sich alle klassischen Begriffe von der universellen Zeit, dem euklidischen Raume und dem Äther gut bewährt haben.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, November 1924.

Über die Verbreiterung von Spektrallinien. III.

Von **J. Holtsmark** und **B. Trumpy** in Trondhjem.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1925.)

Die Breiten ausgewählter Linien im Bogenspektrum der Metalle, Li, Ag, Cu, Ni, werden quantitativ gemessen und mit den aus dem Starkeffekt berechneten Breiten verglichen. Es wird gute Übereinstimmung gefunden, auch in Fällen, wo die Zulässigkeit der Berechnung wegen der Inhomogenität des molekularelektrischen Feldes fraglich sein könnte. Ein Fall von scheinbarer Selbstumkehr, Ag λ 4055, läßt sich durch die besondere Form der Starkeffektaufspaltung ungezwungen erklären (§ 8). Die Stärke des molekularelektrischen Feldes im Lichtbogen wird abgeschätzt (§ 9).

§ 1. Die Frage nach der Ursache der Breite der Spektrallinien ist heute wieder in den Vordergrund gerückt, nachdem sich gezeigt hat, daß sie eng mit den Grundprinzipien der Quantentheorie verknüpft ist. Man befindet sich bei diesem Problem gerade auf dem Übergang zwischen Quantentheorie und gewöhnlicher Optik, von wo aus es besonders aussichtsreich erscheint, die beiden Gebiete zu verknüpfen.

Man muß heute wenigstens mit folgenden Ursachen der Linienbreite rechnen:

1. Dopplereffektverbreiterung,
2. Verbreiterung durch Strahlungsdämpfung [evtl. in quantentheoretischer Auffassung][1]),
3. Lorentzsche Stoßdämpfung [evtl. in der Fassung von Bohr, Kramers und Slater][2]),
4. Verbreiterung durch zwischenmolekulare Felder[3]),
5. Verbreiterung durch die von den Gasmolekülen hervorgebrachten Störungen der stationären Bahnen[4]).

Von diesen ist die erste wohl als erwiesen zu betrachten, die zweite kommt praktisch im allgemeinen nicht in Frage, während die anderen eigentlich mehr oder weniger zusammenhängen. Wir wollen sie hier kurz besprechen.

§ 2. In der ursprünglichen Fassung der Theorie von Lorentz wurde angenommen, daß die Emission der monochromatischen Strahlung bei den Zusammenstößen des strahlenden Atoms mit den Gasmolekülen unterbrochen wurde, und aus der Länge der so entstehenden Wellenzüge

---

[1]) N. Bohr, H. A. Kramers und J. Slater, ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924.
[2]) J. Stark, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. **12**, 349, 1916.
[3]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923.
[4]) Derselbe, Phil. Mag. **26**, 1, 1914.

wurde nach dem Fourierschen Theorem die Halbwertsbreite der Linie berechnet. Es ist bekannt, daß die Lorentzdämpfung eine vielmal größere Stoßzahl erfordert, als man gaskinetisch erwarten sollte[1]). In der neuen Theorie von Bohr, Kramers und Slater wird angenommen, daß diejenige Stoßzahl für die Lorentzbreite maßgebend ist, welche die Zusammenstöße des bei der Emission bzw. Absorption wirksamen Elektrons in seiner stationären Anfangs- und Endbahn mit den Gasmolekülen angibt. Daraus folgt unter anderem, daß die Lorentzbreite der Linien innerhalb einer Serie mit der Quantenzahl wachsen muß, weil die Zahl der Zusammenstöße pro Zeiteinheit dann wächst. Die Resultate von Füchtbauer und Joos[2]) und von Füchtbauer und Hofmann deuten in der Tat einen solchen Gang an, es ist aber notwendig, Versuche mit höheren Seriengliedern anzustellen, um dies entscheiden zu können; die bisherigen qualitativen Versuche, z. B. von Wood, sprechen nicht zugunsten der genannten Schlußfolgerung[3]). Übrigens kann die Lorentzverbreiterung, quantentheoretisch aufgefaßt, kaum anders als in Verbindung mit der Bohrschen Verbreiterung unter 5 betrachtet werden.

§ 3. Die Verbreiterung durch zwischenmolekulare Felder wurde zuerst von Stark angegeben. In zwei früheren Arbeiten hat der eine von uns[4]) die molekularelektrische Breite berechnet, indem von gewissen vereinfachenden Annahmen ausgegangen wurde. So wurde angenommen, daß das molekularelektrische Feld genügend zeitlich und räumlich konstant ist, so daß die Aufspaltung der Linie als gewöhnlicher Starkeffekt dargestellt werden kann. Diese Bedingung ist eigentlich nur bei verdünntem Gase und geringer Temperatur erfüllt; jedenfalls, wenn man annimmt, daß die Aufspaltung nach Stark nur dann richtig zustande kommt, wenn die in Frage kommenden stationären Bahnen auf ihrer ganzen Länge innerhalb des konstanten Feldes liegen. Es wurde daher die Zulässigkeit der Rechnung in dieser Beziehung von verschiedenen Seiten angezweifelt. Vgl. unten § 7.

§ 4. Schon in seiner ersten Arbeit hat Bohr[5]) auf die Konsequenzen seiner Theorie in bezug auf die Möglichkeit des Zustandekommens der

---

[1]) Siehe z. B. Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.

[2]) Chr. Füchtbauer und G. Joos, Phys. ZS. **23**, 73, 1922.

[3]) Anm. b. d. Korr. Inzwischen ausgeführte Messungen von Trumpy ergeben eine schwache Abnahme der Breiten von Na-Absorptionslinien mit steigender Gliednummer.

[4]) J. Holtsmark, Ann. d. Phys. **58**, 577, 1919; Phys. ZS. **25**, 73, 1924. (Im folgenden als I und II zitiert.)

[5]) N. Bohr, l. c.

verschiedenen stationären Bahnen bei höherem Gasdruck hingewiesen. Man dürfte nämlich erwarten, daß die hochquantigen stationären Bahnen durch die übrigen vorhandenen Gasmoleküle so stark gestört werden würden, daß sie nicht mehr existieren könnten. Sinngemäß muß man dann auch schließen, daß die Bahnen, die noch möglich sind, durch die Anwesenheit der übrigen Gasmoleküle mehr oder weniger stark gestört werden, dies muß aber eine Verbreiterung der zugehörigen Linien ergeben [1]). Es ist schwierig, die Größe dieser Verbreiterung abzuschätzen, weil man nicht recht weiß, von welcher Art die Störungen sind. Man muß aber wenigstens erwarten, daß die höheren Serienglieder immer breiter werden und daß die Linien etwa ganz verschwinden müssen, wenn die zugehörigen stationären Bahnen von derselben Größenordnung wie der Abstand der Moleküle werden.

Hiernach dürfte man erwarten, daß die molekularelektrische Verbreiterung bei den kleinen stationären Bahnen und daß die Lorentzdämpfung sowie die Bohrsche Verbreiterung bei den größeren Bahnen immer mehr überwiegen müssen.

Entscheidende Experimente liegen unseres Wissens nicht vor, es soll im folgenden über einige Versuche in dieser Richtung berichtet werden.

§ 5. Experimentelle Bedingungen. Die Bedingungen, die erfüllt werden müssen, wenn man die Linienbreite einwandfrei messen will, sind unter anderem von Füchtbauer eingehend erörtert. Die Lichtquelle bzw. das absorbierende Mittel müssen einheitlich sein, und bei der Messung in Emission muß dafür gesorgt werden, daß keine Störung durch Absorption und Selbstumkehr vorhanden ist. Eigentlich läßt sich dies nur in Absorption erreichen; wenn wir trotzdem die Messungen an Emissionslinien gemacht haben, so geschah dies, weil diejenigen Linien, die eine elektrische Aufspaltung zeigen, normalerweise nicht im neutralen Gase absorbiert werden [2]). Unsere Resultate sind demnach nicht völlig einwandfrei, die Regelmäßigkeit in den gewonnenen Daten scheint jedoch dafür zu sprechen, daß die Störungen durch Absorption und Selbstumkehr praktisch nicht erheblich waren.

Die Arbeit wurde zunächst in der Absicht unternommen, die Realität der molekularelektrischen Verbreiterung zu prüfen. Es wurden daher

[1]) Herr Prof. Bohr war im Sommer 1924 so freundlich, dieses Problem mit dem einen von uns zu besprechen, wofür wir ihm auch hier herzlich danken möchten.

[2]) Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß z. B. *sd*-Linien in Absorption unter Durchbrechung des Auswahlprinzips entstehen können. Vgl. Narayan und Gunaya, Phys. Rev. **23**, 46, 1924.

vorwiegend solche Linien untersucht, an denen der Starkeffekt gemessen war. Die verhältnismäßig geringe Dispersion des verwandten Spektrographen (0,14 mm pro Å.-E.) gestattet auch nur die Messung von stark verbreiterten Linien, d. h. Linien, bei denen die Halbwertsbreite von der Größenordnung 1 Å.-E. war. Das verwendete Gitter war nicht sehr gut, so daß die Schärfe der unverbreiterten Linien auch noch zu wünschen übrig ließ. Es wurden immer die Breiten der danebenliegenden „unverbreiterten" Linien zum Vergleich gemessen und deren Halbwertsbreite bei der Berechnung der Verbreiterung für die Korrektion benutzt. Diese Korrektion wurde graphisch ausgeführt nach dem von W. Voigt[1]) angegebenen Verfahren. Die Methode von Voigt ist für den Fall ausgebildet, daß die unverbreiterte Linie eine gleichmäßige Helligkeit von einer gewissen Breite 2δ besitzt. Wir haben für 2δ die Halbwertsbreite der „unverbreiterten" Linie gewählt, die Fehler, die durch die Abweichung der Intensitätskurve vom Rechteck entstehen, sind im allgemeinen höherer Größenordnung.

Sämtliche Linien wurden im Lichtbogen untersucht. Da es sich vorläufig nur um die Feststellung der Größenordnung des Effektes handelte, haben wir von den prinzipiellen Bedenken, die gegen die Beobachtung im Lichtbogen überhaupt erhoben werden können, abgesehen. Die experimentelle Arbeit wurde von dem einen von uns (Trumpy) durchgeführt.

§ 6. Für die eigentliche Messung kommt praktisch nur die photographische Photometrierung in Frage, deren Methoden wohl als genügend bekannt anzusehen sind. Es sei nur erwähnt, das die si-Kurven (Schwärzungsintensität) aufgenommen wurden mit Hilfe eines Graukeils (von der Ica A.-G.), der etwa in der Anordnung von Dorgelo[2]) auf dem Spalt abgebildet wurde und das kontinuierliche Spektrum einer Hilfslichtquelle (Wolframbogenlampe) in bekannter Weise meßbar abschwächte. Durch einfache Photometrierung quer über dieses kontinuierliche Spektrum wurde die Schwärzungskurve $s \log i$ erhalten. Das Ausphotometrieren wurde mit einem registrierenden Mikrophotometer gemacht.

Die Messungen zeigten sehr deutlich die ohnehin bekannte, aber nicht genügend berücksichtigte Tatsache, daß die „Breite", die man subjektiv aus dem Linienbild abschätzen kann, von der Expositionszeit völlig abhängig ist und im allgemeinen nicht als Maß für die wirkliche Halbwertsbreite genommen werden kann. Bei mehreren Arbeiten, die zur Prüfung

[1]) W. Voigt, Phys. ZS. **14**, 377, 1913.
[2]) H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **13**, 206, 1923.

der molekularelektrischen Verbreiterung unternommen wurden, war dies nicht berücksichtigt.

§ 7. Lithium. Der Lithiumlichtbogen brannte zwischen zwei Kohlenstäben, der eine war ausgehöhlt und mit Li_2CO_3 gefüllt.

Die Linien der Tabelle 1 wurden untersucht. $2p - 5p$, λ 4148 hat nur eine einseitige Verschiebung.

Die Abstände der äußersten Komponenten sind in Kolonne 3 angegeben. Die Linie $2p - 4s$ wurde als „unverbreiterte" Vergleichslinie in jeder Messungsreihe verwendet. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die gemessenen Halbwertsbreiten von der Schwärzung nicht abhängig waren, dagegen änderten sie sich stark mit der Stromstärke im Lichtbogen. Bei gleichgehaltener Stromstärke waren die Breiten gut reproduzierbar.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Resultate einer Versuchsreihe angegeben.

Tabelle 1.

Å.-E.	Bezeichnung	Abstand der äußeren Komponenten bei 38000 Volt/cm		Stark-effekt pro ESE γ Å.-E.	Korr. Halbwertsbreite 2ν Å.-E.	F_n ber. $= \frac{2\nu}{1{,}25\,\gamma}$ Volt/cm	
4273	$2p - 4s$	0,36[1])	scharfe Serie	0,00284	—	—	
3986	$2p - 5s$	etwa 1,00[2])	scharfe Serie	0,00950	1,26	32000	ungenau
4603	$2p - 4d$	4,67	diffuse Serie	0,0369	3,56	23200	
4132	$2p - 5d$	8,54	diffuse Serie	0,0678	6,95	24500	
3915	$2p - 6d$	13,62	diffuse Serie	0,1076	10,05	22500	
4148	$2p - 5p$	7,80[3]) bei 80000 Volt/cm		—	—	—	

Während der Versuche wurde die Stromstärke im Lichtbogen so konstant wie möglich gehalten.

Die Zahlen der Kolonne 6 geben die berechnete Normalfeldstärke als $\frac{1}{1{,}25}$ mal das Verhältnis zwischen der gemessenen Verbreiterung und der Aufspaltung der Linie pro Volt/cm, sie ergeben eine recht gute Proportionalität zwischen der Verbreiterung der Linien und dem Starkeffekt, auch bei den höchsten Seriengliedern, wo die Messung noch möglich war. Dies muß man auch erwarten, wenn die Aufspaltung der diffusen Li-Linien ungefähr von gleichem Typus ist, was nach Lüssem annähernd

[1]) J. Stark und Ed. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **43**, 1029, 1914.
[2]) H. Lüssem, Ann. d. Phys. **49**, 865, 1916.
[3]) J. Stark, ebenda **48**, 215, 1915.

der Fall ist. Die große Achse der $6d$-Bahn ist etwa von der Größenordnung 6^2 Å oder $0{,}36 \cdot 10^{-6}$ mm. Der mittlere Abstand der Ionen im Lichtbogen war während des Versuchs bei der größten Stromstärke etwa $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm. Ein Vergleich dieser beiden Zahlen zeigt, daß die räumliche Inhomogenität des molekularelektrischen Feldes noch nicht so groß war, daß die $6d$-Bahnen nicht angenähert in einem konstanten Teile des Feldes Platz finden konnten. Die zeitliche Inkonstanz war dagegen sehr groß, so daß sich das Feld wohl in etwa 10^{-13} sec von einem Wert zu einem davon völlig verschiedenen änderte. Wenn wir trotzdem finden, daß die Breiten durch den Starkeffekt gut dargestellt werden können, so muß man daraus schließen, daß die Einstellung der Frequenz im Felde weniger als 10^{-13} sec erfordert, in Übereinstimmung mit der neuen Theorie von Bohr, Kramers und Slater und mit früheren experimentellen Resultaten[1]). Es ist beabsichtigt, durch weitere Versuche zu prüfen, wie die räumliche Inkonstanz des Feldes auf die Breite einwirkt, wegen der prinzipiellen Bedeutung dieser Frage für die Existenz der stationären Bahnen.

Die Linie $2p - 5p$, λ 4148 ist besonders interessant. Als verbotene Linie erscheint sie erst in starken Feldern und wird dann durch das Feld etwa proportional zur Feldstärke ohne Aufspaltung verschoben. Wenn die Intensität auch in allen Feldern dieselbe wäre, so würde die Intensitätskurve der Linie eine genaue Darstellung der Wahrscheinlichkeitsfunktion des molekularelektrischen Feldes sein. Nach Stark wird die Intensität bei einer bestimmten Feldstärke (etwa 14000 Volt/cm) eben merklich und wächst dann rasch. Wir müssen daher erwarten, daß die Intensität der Linie auf der einen Seite des Maximums schroff abfällt, während sie auf der anderen Seite nur sehr langsam sinkt. Leider war die Linie durch überlagerte Stickstoffbanden so stark gestört, daß wir bis jetzt keine brauchbare Ausmessung derselben erhalten haben. Wir hoffen aber auf diesen Punkt näher zurückkommen zu können, wenn wir über größere Dispersion verfügen werden.

§ 8. Andere Metalle (Ag, Cu, Ni). Bei der verhältnismäßig geringen Dispersion unseres Spektrographen konnten nur die folgenden Linien untersucht werden: Ag λ 4476, 4226, 4211, 4055; Cu λ 4531, 4480, 4062, 4022; Ni λ 4410, 3944, 4017, 3984. Nach Takamine[2]) besteht die Starkaufspaltung dieser Linien mit Ausnahme von Ag λ 4055

[1]) Försterling, ZS. f. Phys. **10**, 387, 1922; A. J. Dempster, Astrophys. Journ. **57**, 193, 1923.

[2]) T. Takamine, Astrophys. Journ. **50**, 1, 1919.

in einer einseitigen Verschiebung. Die Halbwertsbreiten berechnen sich dann angenähert als $1{,}5\ \gamma F_n$, wo γ die Starkeffektkonstante bedeutet (II, S. 81). Die Ag-Linie λ 4055 wird nach Takamine hauptsächlich in zwei Komponenten aufgespalten, die rechts und links der ursprünglichen Linie liegen und etwa gleich intensiv sind. Die Hauptlinie bleibt im Felde bestehen, jedoch mit bedeutend geringerer Intensität als die seitlichen Komponenten. Wir müssen also hier einen Fall erwarten, wo das molekularelektrische Feld eine scheinbare Selbstumkehr der Linie hervorbringt, der jedoch wegen der recht großen natürlichen Breite unserer Linien nicht sehr scharf werden kann. Die Versuche bestätigen dies vollauf. In der Fig. 1 ist eine Registrierkurve (ausgezogen) dieser Linie mit der daraus berechneten Intensitätskurve (gestrichelt) wiedergegeben. Man sieht deutlich, daß die Linie umgekehrt ist, und wir halten es für wahrscheinlich, daß die Ursache wenigstens zum Teil von der Form des Starkeffekts bedingt ist und nicht von Absorption herrührt. Dafür spricht auch, daß sämtliche übrigen untersuchten Linien nicht umgekehrt waren. Die Halbwertsbreite läßt sich schwer definieren; wählen wir als Halbwertsbreite die Breite dort, wo die Intensität auf die Hälfte des Mittelwertes aus den beiden Maxima gesunken ist, so ergibt die Theorie etwa $2{,}2\ \gamma F_n$, während sie bei einseitiger Verschiebung $1{,}5\ \gamma F_n$ beträgt. (γ bedeutet dann den Abstand der Hauptkomponenten in einem Felde von 1 ESE.) Unsere Messungen bestätigen dies quantitativ recht gut, indem das Verhältnis $59 : 45 = 1.31$ ist, während es theoretisch $2{,}2 : 1{,}5 = 1.45$ sein sollte. Die etwas geringere Breite läßt sich zwanglos durch die Wirkung der unverschobenen Mittellinie erklären.

Fig. 1. Ag λ 4055.

In der Tabelle 2 geben wir die gemessenen Breiten und die daraus berechneten Werte der Normalfeldstärke wieder. Die Übereinstimmung der Zahlen ist recht befriedigend. Die Zahlen in der letzten Kolonne zweier verschiedenen Tabellen sind nicht vergleichbar, weil die verschiedenen Versuche bei verschiedener Stromstärke im Lichtbogen ausgeführt sind, und die Breiten der Linien rasch mit der Stromstärke wachsen, ein Verhältnis, auf das wir im folgenden Abschnitt näher zurückkommen werden.

Tabelle 2.

Element	λ in Å.-E.	Serienbezeichnung	Starkeffekt pro ESE γ Å.-E.	Korr. Halbwertsbreite 2ν Å.-E.	F_n ber. Volt/cm	Stromstärke Amp.
Ag	4476	$2p_2 - 3s$	0,000 21	—	—	10
	4226	—	0,012 5	0,65 [1])	10 400	10
	4211	$2p_1 - 4d_1$	0,043 1	1,95	9 000	10
	4055	$2p_2 - 4d_2$	0,045 8	2,70	8 100	10
Cu	4531	$2p_1 - 3s$	0,000 272	—	—	15
	4481	$2p_2 - 3s$	0,000 614	—	—	15
	4062	$2p_1 - 4d_1$	0,005 46	0,66	24 000	15
	4023	$2p_2 - 4d_2$	0,004 18	0,53	25 400	15
Ni	4411	—	0,001 38	—	—	20
	3934	—	0,003 00	0,85	56 000	20
	4018	—	0,008 0	2,04	51 000	20
	3984	—	0,011 2	2,72	48 500	20

§ 9. Die Stärke des molekularelektrischen Feldes im Lichtbogen. Eine Berechnung des molekularelektrischen Feldes in Luft von 4000° abs. und 1 Atm. ergibt den Wert 2,5 ESE, wenn für die Quadrupolkonstante der Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle $13{,}0 \cdot 10^{-26}$ als Mittel aus $11{,}2 \cdot 10^{-26}$ ESE und $13{,}3 \cdot 10^{-26}$ ESE angenommen wird. Da wir erheblich größere Feldstärken im Lichtbogen gefunden haben, so muß man schließen, daß die Ionenfelder überwiegend gewesen sind. Aus den erhaltenen Zahlen lassen sich angenäherte Zahlen für die Feldstärke F_n berechnen, es muß aber bemerkt werden, daß die Berechnung nur dann ganz richtig ist, wenn die Starkeffektaufspaltung der fraglichen Linie vom symmetrischen Typus der Aufspaltung in der Balmerserie ist. Um F_n genau aus der Halbwertsbreite berechnen zu können, müßte die Aufspaltung als Funktion der Feldstärke sowohl der Größe als der Intensität nach bekannt sein. Trotzdem sind die berechneten Werte von F_n der Größenordnung nach als richtig anzusehen, der Fehler dürfte kaum 100 Proz. betragen. Die Zulässigkeit der Rechnung beruht weiter auf der Annahme, daß der Einfluß des molekularelektrischen Feldes wirklich als Starkeffekt angesetzt werden kann. Wir kommen auf diesen Punkt weiter unten zurück (§ 10).

Wenn man annimmt, daß die störenden Kräfte überwiegend von Ionen herrühren, so müssen die Breiten der Linien der $^2/_3$ Potenz von n proportional sein, wo n die Anzahl der Ionen pro Volumeneinheit bedeutet. Da die Breite der Linien nach unseren Versuchen mit der Stromstärke

[1]) Dieser Wert ist weniger genau.

wächst, so folgt daraus, daß auch die Ionenzahl pro Kubikzentimeter mit der Stromstärke zunimmt.

Die Normalfeldstärke des molekularelektrischen Feldes wurde aus einer Messungsreihe an der Linie λ 4132, verglichen mit λ 4273 (unverbreitert), wie folgt berechnet:

Stromstärke Amp.	F_n ESE	F_n Volt/cm
5	42	12 600
11,5	86	25 800
17	102	30 600

Recht interessant sind hier die verhältnismäßig großen Werte der Feldstärke, die bei 17 Amp. bis zu 30000 Volt/cm reichen. Die Änderung der Normalfeldstärke mit wachsender Stromstärke folgt angenähert dem $n^{2}/_{3}$-Gesetz, woraus auf Proportionalität von Ionenkonzentration und Strom geschlossen werden kann (s. Fig. 2). Wir möchten indes diesem Nebenergebnis der vorliegenden Untersuchung nicht zu viel Gewicht beilegen, da nur eine Messungsreihe vorliegt, und die örtlichen Verschiedenheiten im Bogen nicht berücksichtigt wurden.

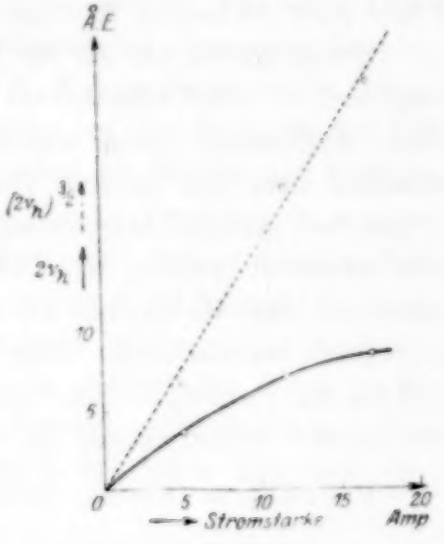


Fig. 2.
Die Abhängigkeit der Breite und des molekularelektrischen Feldes von der Stromstärke im Lichtbogen (ausgezogene Kurve).

Eine unabhängige Abschätzung dieser Feldstärke erhalten wir mit Hilfe der Linie 4148, die erst bei einer gewissen Feldstärke merkbar wird.

Aus Starks Angaben folgt, daß λ 4148 Å bei 14000 Volt/cm nur sehr schwach sichtbar war. In der Aufnahme mit 11,5 Amp. Stromstärke war sie gut sichtbar, aber schwach gegenüber der benachbarten Linie λ 4132 Å. Nach unserer Berechnung wäre die Stärke des molekularelektrischen Feldes etwa 25000 Volt/cm, also gerade die richtige Größenordnung.

Es ist sehr wohl möglich, daß das molekularelektrische Feld von der Salzkonzentration im Bogen abhängig ist; dies wurde nicht eingehend geprüft. Wir möchten in dieser Beziehung auf die mögliche technische Bedeutung der Bestimmung der Ionendichte im Lichtbogen

hinweisen, die leicht durch Messung der Breiten von geeigneten Linien geschehen kann.

§ 10. Theoretische Schlußfolgerungen. Schon aus der früher bekannten qualitativen Parallelität zwischen Starkeffekt und Verbreiterung einer Linie konnte man schließen, daß die Ionenfelder wie andere elektrische Felder auf die stationären Bahnen eines Atoms Einfluß haben, und daß dieser Einfluß in beiden Fällen prinzipiell gleichartig sein muß. Unsere Messungen haben diese Schlußfolgerungen gestützt, indem sie gezeigt haben, daß die Wirkung der Ionenfelder in den untersuchten Fällen als normaler Starkeffekt angesetzt werden kann. Vorläufig können wir noch nicht darüber mit Bestimmtheit schließen, ob dies auch der Fall ist, wenn die Inhomogenität der Ionenfelder so groß ist, daß die in Frage kommende stationäre Bahn nicht innerhalb eines homogenen Feldes Platz finden kann. Die Resultate machen zwar dies wahrscheinlich, wir behalten uns aber eine nähere Prüfung an geeigneten Linien vor. Diese Frage steht, wie man leicht einsieht, in engem Zusammenhang mit der Frage nach der realen Existenz der stationären Bahnen.

Ebenso hoffen wir auf die Möglichkeit, einer Bohrschen Verbreiterung nach 5. näher eingehen zu können; die bisherigen Resultate haben diese Möglichkeit nicht wahrscheinlich gemacht. Das ist auch verständlich nach den neueren Versuchen über Elektronendurchgang durch Atome bei geringen Geschwindigkeiten [1]). Beide Fragen müssen unter eins behandelt werden, wir halten es aber durchaus nicht für unwahrscheinlich, daß die Realität der stationären Bahnen in der jetzigen Form aufgegeben werden muß. Eben hier zeigt sich die bekannte Schwierigkeit bei der Verknüpfung der Quantentheorie mit der gewöhnlichen Optik, die von den Grenzgebieten der beiden genügend bekannt ist.

Trondhjem, Physik. Institut der techn. Hochschule, Januar 1925.

[1]) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 513, 1921; **66**, 546, 1921; **72**, 345, 1923.

Über bisher unbekannte Eigenschaften einfacher Verbindungen und Betrachtungen über die Arten des festen Zustandes.

Von **Ernst Friederich** in Berlin.

(Eingegangen am 11. Februar 1925.)

Es werden die Ergebnisse von Messungen der Schmelzpunkte und der elektrischen Leitfähigkeit einer Reihe von Nitriden, Carbiden und Oxyden mitgeteilt und hieraus, in Zusammenhang mit den früher von Karl Becker und Fritz Ebert veröffentlichten Untersuchungen über die Kristallstruktur dieser Verbindungen allgemeine Folgerungen gezogen in bezug auf den festen Zustand und eine Einteilung aller festen Stoffe versucht nach der Wirksamkeit der Elektronen ihrer Atome.

In längeren auf Anwendungszwecke gerichteten Arbeiten wurde eine Reihe von wissenschaftlichen Ergebnissen gewonnen, deren vollständige Veröffentlichung in absehbarer Zeit dem Verfasser aus äußeren Gründen nicht möglich ist. Deshalb seien hier in aller Kürze nur die wichtigsten Ergebnisse mitgeteilt und einige Betrachtungen angeknüpft. Die neuen Feststellungen betreffen hauptsächlich die allereinfachsten chemischen Körper. Verbindungen von der chemischen Formel $A_1 B_1$, von denen einige bisher unbekannte hergestellt und eine Reihe anderer auf ihre Eigenschaften hin untersucht wurden. Es handelt sich besonders um Nitride und Carbide sowie auch um eine Reihe niederer Oxyde, die im Vergleich zu anderen chemischen Verbindungen gänzlich abweichende und äußerst merkwürdige Eigenschaften zeigen, und zwar besonders in bezug auf Raumgitter, Leitfähigkeit, Schmelzpunkt und Härte. Hierdurch schien unsere Kenntnis der Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten im Aufbau der festen Stoffe wesentlich ergänzt, so daß sich die an die Versuchsergebnisse geknüpften Betrachtungen wohl rechtfertigen sowie auch der etwas weit gewählte Rahmen der vorliegenden Darstellung.

Es seien daher im ersten Teil kurz die wesentlichsten Versuchsergebnisse, im zweiten Teil die darüber angestellten Betrachtungen mitgeteilt.

Erster Teil Versuchsergebnisse.

Herstellung und Eigenschaften von Nitriden[1]

Herstellung: Es wurde gezeigt, daß man aus Oxyd-Kohlegemisch im Stickstoffstrom bei etwa 1200° die bekannten Nitride der Elemente

[1] Über die Herstellung und Eigenschaften der Nitride erscheint gleichzeitig die ausführliche Veröffentlichung (verfaßt gemeinsam mit Frl. Dr. Lieselotte Sittig) in der Zeitschrift für anorganische Chemie.

Titan, Vanadin, Bor, Silicium und Lanthan von der Zusammensetzung TiN, VN, BN, Si_3N_4 und LaN in reinem Zustande erhalten kann.

Nach diesem Verfahren wurden hergestellt die bisher unbekannten Nitride der Elemente Zirkon, Scandium, Niob und Erbium von der Zusammensetzung ZrN, ScN, NbN und ErN.

Eigenschaften:

	Schmelzpunkt absolute Temperatur		Spez. Widerstand beim Schmelzen in Ohm	Spez. Widerstand bei Zimmertemperatur
Titannitrid, TiN . .	3200	sublimiert nicht vor dem Schmelzen	3,4	1,3
Zirkonnitrid, ZrN .	3200		3,2	1,6
Vanadinnitrid, VN .	etwa 2320	zersetzt sich beim Schmelzen teilweise, sublimiert nicht beim Schmelzen	8,5	2
Niobnitrid, NbN . .	„ 2320		4,5	2
Tantalnitrid, TaN .	„ 3070		—	—
Scandiumnitrid, ScN	„ 2920	verdampft nicht merklich beim Schmelzen	—	3,08

Raumgitter der Nitride: Die Raumgitter der Nitride wurden von den Herren Dr. Karl Becker und Fritz Ebert eingehend untersucht und die Ergebnisse in dieser Zeitschrift vor kurzem veröffentlicht[1]). Die untersuchten Nitride hatten (außer Tantalnitrid) dieselbe Gitterform wie Chlornatrium.

Herstellung und Eigenschaften von Carbiden[2]).

Das Herstellungsverfahren war dem der Nitride ähnlich.

Eigenschaften:

	Schmelzpunkt absolute Temperatur		Spez. Widerstand beim Schmelzen in Ohm	Spez. Widerstand bei Zimmertemperatur
Titancarbid, TiC . .	3400 bis 3500	entkohlt beim Schmelzen nicht	7	1,8 bis 2,5
Zirkoncarbid, ZrC .	3400 „ 3500		6 bis 7	1,56
Vanadincarbid, VC .	3100		3,2	1,5
Niobcarbid, NbC . .	4000 bis 4100	zersetzt sich vor dem Schmelzen	2,5	1,75
Tantalcarbid, TaC .	4000 „ 4100		3 bis 4	1 bis 2
Molybdäncarbide:				
a) Mo_2C	2500 „ 2600		1,8	0,98
b) MoC	2840		0,7	0,49
Wolframcarbid, WC	3150		2,6	0,53
Siliciumcarbid, SiC	—	dissoziiert bei 2220°	∞	∞

Raumgitter der Carbide: Die Raumgitter wurden ebenso wie die der Nitride bereits untersucht, s. oben. Bei TiC, ZrC, VC, NbC, TaC ergab sich dasselbe Gitter wie bei Chlornatrium.

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 268—272, 1925.

[2]) Nach Versuchen von Frl. Dr. Lieselotte Sittig.

Chemische Verbindungen mit metallischer Leitfähigkeit für den elektrischen Strom.

Im folgenden sind eine Reihe von Verbindungen angeführt, die nach eigenen Messungen Leitfähigkeit, und zwar wohl in fast sämtlichen Fällen metallische Leitfähigkeit, für den elektrischen Strom aufweisen. Die Widerstände sind angegeben für Zimmertemperatur und für 1 qmm Querschnitt und 1 m Länge, entsprechend $\sigma \cdot 10^4$. Die Verbindungen waren so rein wie möglich. Auf den Reinheitsgrad und das Meßverfahren soll hier nicht eingegangen werden.

Halogenide: CuBr: 18000; CuJ: 13.

Oxyde: ZnO: $1{,}8 \cdot 10^{10}$; CdO: 47; Tl_2O_3: 47; niederes Titanoxyd unbestimmter Zusammensetzung: 40; Ce_2O_3: Nichtleiter; SnO: $150 \cdot 10^6$; V_2O_3: 55; beim Schmelzpunkt (2240° abs.): 17,5; V_2O_5: 31000; Nb_2O_3: 860, bei etwa 600°: 68; Nb_2O_5: $556 \cdot 10^8$; Nb_2O_4: $11{,}4 \cdot 10^6$; Ta_2O_3: 100; Ta_2O_5: Nichtleiter; Bi_2O_5: $120 \cdot 10^6$; Cr_2O_3: $2{,}9 \cdot 10^9$; MoO_3: $7{,}8 \cdot 10^{10}$; Mo_2O_5: 9,5; MoO_2: 40,0; WO_3: $1{,}8 \cdot 10^9$; W_2O_5: 4.56; WO_2: 9,8; UO_2: 1. dunkelblaue Modifikation 30000, 2. braune Modifikation $26{,}5 \cdot 10^6$; U_3O_8: $42 \cdot 10^6$; Ni_2O_3: $520 \cdot 10^6$; Co_2O_3: $194 \cdot 10^3$; Co_3O_4: $240 \cdot 10^3$; CoO: Nichtleiter.

Sulfide: WS_2: 8,6. Die metallische Leitfähigkeit einer ganzen Reihe von Sulfiden ist genügend bekannt.

Nitride: Die im ersten Teil des Abschnitts „Versuchsergebnisse“ aufgeführten sechs Nitride leiten sämtlich den Strom metallisch, im Gegensatz zu Bornitrid, BN, Siliciumnitrid, Si_3N_4, Aluminiumnitrid, AlN, die Nichtleiter des Stromes sind.

Carbide: Von den im ersten Teil des Abschnitts „Versuchsergebnisse“ aufgeführten Carbiden leiten acht den Strom metallisch. Das Siliciumcarbid ist bei niederen Temperaturen ein Nichtleiter des Stromes. Carbide von der chemischen Formel MC_2, wobei M ein zweiwertiges Metall ist, und andere ähnliche seien hier nicht in Betracht gezogen.

Zweiter Teil: Die Arten des festen Zustandes.

Die allgemeinsten Eigenschaften der festen Stoffe sind die Härte und mit gewissen Einschränkungen der Schmelzpunkt. Sieht man als die nähere Ursache dieser Eigenschaften den Zusammenhalt der kleinsten Teilchen an, so kommt man dazu, dem Atom eine Fernwirkung auf seine Nachbaratome zuzuschreiben. Der Grad und die Art dieser Fernwirkung können bei verschiedenen Atomen sehr verschieden sein, und

dementsprechend auch die Festigkeit des Zusammenhalts der Teilchen der festen Stoffe. Eine in bezug hierauf und überhaupt für die Entwicklung unserer Ansichten vom festen Zustand außerordentlich fruchtbare Anschauung ist die von Kossel zuerst gegebene vom Austausch der Elektronen zwischen zwei Atomen unter Ergänzung zu einer beständigen chemischen Verbindung, in der die verschiedenen Atome verschiedene Ladungen tragen. Näher sei hierauf an dieser Stelle nicht eingegangen, es seien nur die beständigen chemischen Verbindungen NaCl, CaO, Al_2O_3, SiO_2 als Beispiele angeführt, die man in dieser Weise auffassen kann. Aber diese Anschauung gibt zunächst noch keine Erklärung für die Haupteigenschaften der Verbindungen im festen Zustand, für die Härte und für die Höhe des Schmelzpunkts, sie gibt, um nur ein Beispiel zu erwähnen, keine Erklärung dafür, warum die beiden Verbindungen BN und NN, die beide aus dreiwertigen Elementen gebildet sind, sich so außerordentlich verschieden verhalten. Wohl ist die Beständigkeit ihrer Moleküle in beiden Fällen sehr groß, vielleicht sogar annähernd gleich, aber die Haupteigenschaften des festen Zustandes, die Härte und der Schmelzpunkt, sind ganz außerordentlich verschieden. Die Ursache kann nur in der verschiedenen Wirkung der Elektronen außerhalb des Moleküls oder Atoms zu suchen sein. Diese Wirkung als Ursache des festen Zustandes soll im folgenden näher betrachtet werden. Es sei zu diesem Zwecke auf Grund dieses Merkmals der Außenwirkung der Elektronen eine Einteilung der chemischen Verbindungen versucht, die sich jedoch nur auf den festen Zustand dieser Verbindungen beschränkt.

Molekülgitter. Der geringe Zusammenhalt oder der auch bei niederen Temperaturen gasförmige Zustand der hierher gehörenden Stoffe ist bedingt durch die Unfähigkeit ihrer Elektronen, auf andere Nachbaratome als die des eigenen Moleküls zu wirken. Der feste Zustand kommt bei ihnen also nur zustande durch die viel geringeren Anziehungskräfte der Moleküle im ganzen auf die Nachbarmoleküle im ganzen. Diese Art der losen Molekülbindung im Gitter trifft zu für alle Gase oder Verbindungen metalloidischer Beschaffenheit. Sie trifft auch zu für die festen Halogene.

Aber auch die festen Edelgase, bei denen Aufnahme oder Abgabe von Elektronen nicht in Betracht kommt, die aber dennoch ein Gitter, in diesem Falle ein Atomgitter, bilden, gehören hierher. Die Edelgase müßten eigentlich, wenn jegliche Wirkung des Atoms nach außen fehlte, nicht in den festen Zustand überzuführen, ja nicht zu verflüssigen sein. Dies ist nahezu bei Helium auch der Fall: Helium ist das am schwersten zu

verflüssigende Gas. Es ist vor allem schwerer zu verflüssigen als Wasserstoff, trotzdem dieser das kleinere Atom- und Molekulargewicht hat. Die Neigung, sich zu verflüssigen oder fest zu werden, d. h. die Zunahme einer Wirkung nach außen, Annäherung an andere Elemente, nimmt in der Reihe He, Ne, A, Kr, X, Em zu mit steigendem Atomgewicht, ganz entsprechend dem Verhalten der Halogene.

Außer den genannten metalloidischen Verbindungen gibt es nun noch andere, die einer Ionengitterbildung nicht fähig sind. Solche Verbindungen sind immer erfahrungsgemäß dann zu erwarten, wenn das Volumen des zentralen Metallatoms, und zwar das Volumen des Atoms in der Verbindung, im Verhältnis zum Volumen der metalloidischen Atome klein wird. Hierher gehören Verbindungen wie $TiFl_4$, SFl_6, BF_3 u. dgl. m., worauf schon von anderer Seite hingewiesen wurde. Auch die Halogenwasserstoffe gehören hierher. Das Cyan, NCCN, ist gasförmig wegen des Überwiegens des Volumens des Stickstoffsatoms, so daß eine Fernwirkung der Elektronen der beiden unter sich verbundenen C-Atome nach außen hin nicht möglich ist. Diese Erklärung ist frei von irgendwelchen Annahmen über die Form des Atoms selbst, d. h. von irgendwelchen Atommodellen.

Ähnliche Verhältnisse wie bei den genannten Verbindungen liegen vor beim Kohlenoxyd. Dort genügt bereits das eine Sauerstoffatom, um das C-Atom von jeglicher Fernwirkung nach außen abzuschirmen. Diese Schirmwirkung erstreckt sich nicht nur auf die beiden Verbindungselektronen zwischen C und O, sondern auch noch auf die beiden Restvalenzen, die sich in anderen Fällen meist in einer elektrischen Leitfähigkeit der festen Stoffe äußern, die jedoch beim festen Kohlenoxyd nicht vorhanden ist. Mehr soll hierüber in dem Abschnitt über den metallischen Zustand gesagt werden.

In diesem Zusammenhange ist der Stickstoff zu erwähnen. Das N_2-Molekül ist eines der beständigsten, die wir kennen. Bei 3600° abs. (Wolframsschmelzpunkt) machen sich, wie eigene Versuche zeigten, noch keinerlei Anzeichen einer Dissoziation bemerkbar. K. A. Hofmann schreibt über das Stickstoffmolekül, N_2, in seinem Lehrbuch folgendes: „Diese Verbindung ist die weitaus beständigste, welche das Stickstoffatom zum bilden vermag, und so wie ihre Trennung der gewaltigen Wärmeenergie des Lichtbogens bedarf (s. die Stickoxydbildung), so verläuft die Wiedervereinigung der Stickstoffatome zum Molekül N_2 unter gewaltiger Energieentwicklung." Heute gibt man hierfür folgende Erklärung: Das Stickstoffatom hat fünf Elektronen im Außenring. Es fehlen

ihm also drei an dem beständigen Achterring. Ein Atom nimmt von dem anderen drei Elektronen auf, so daß diesem zwei Elektronen bleiben. Diese zwei Elektronen stellen eine dem Achterring ähnliche außerordentlich feste Anordnung dar, nämlich diejenige des Heliumatoms. (Auch hier braucht man über die Form des N_2-Moleküls keinerlei Annahme zu machen.) Hierdurch erklärt sich, daß in dem Molekül N_2 selbst im festen Zustand die Elektronen keinerlei Fernwirkung zu den Atomen anderer Moleküle haben, es erklärt sich der ungeheure Sprung in den Eigenschaften, wenn man im periodischen System vom Stickstoff zum Kohlenstoff übergeht, dessen Elektronen sich nach außen durch Gitterbildung und lichtelektrische Leitung beim Diamanten und ebenfalls durch Gitterbildung aber metallischer Leitfähigkeit beim Graphit bemerkbar machen.

Verbindungen mit Ionengittern. Eine scharf gekennzeichnete Art des festen Zustandes ist die des Ionengitters, d. h. derjenigen Gitterform, worin die verschiedenen Atome positive und negative Ladungen tragen. Verbindungen mit diesem Gitter entstehen immer bei Vereinigung derjenigen Elemente, die als besonders metallisch bekannt sind, mit solchen, die Mangel an Elektronen haben, leicht Elektronen aufnehmen. Ob zwischen diesen beiden Gruppen von Elementen Verbindungen mit Ionengittern oder solche mit Molekülgittern entstehen oder keines von beiden eintritt, d. h. die Atome ihren Zustand, insbesondere die Metalle ihre Elektronen auch in der Verbindung beibehalten (Atomgitter), hängt nun erfahrungsgemäß jeweils von diesem zweiten Bestandteil ab, wobei unter anderem dessen Atomvolumen oder besser das Volumen des Atoms in der Verbindung von größtem Einfluß ist. Das „metallische“ oder „metalloidische“ Verhalten eines Elements ist also nur relativ. Es braucht hier nur an Lithiumwasserstoff erinnert zu werden, worin Wasserstoff als Metalloid wirkt. Das metalloidische Verhalten des Wasserstoffs ist hier, worauf bisher noch nicht hingewiesen wurde, nur durch sein im Verhältnis zu dem des Lithiums großes Atomvolumen begründet, das den Einfluß des Lithiummetallatoms nach außen hin abschirmt. Hierbei ist ferner zu beachten, daß dem H-Ion in der Verbindung Elektronen vollständig fehlen.

Wegen dieses von Fall zu Fall schwankenden Verhaltens der Elemente ist eine scharfe Einteilung in Metalle und Metalloide und deshalb auch im allgemeinen eine Voraussage in bezug auf die Art des Raumgitters unmöglich.

Der Unterschied zwischen beiden wird noch unbestimmbarer, wenn man die ungesättigten Verbindungen zur Betrachtung heranzieht. Das vielleicht netalloidischste Element, der Sauerstoff, bildet mit Metallen

Verbindungen von metallischen Eigenschaften, z. B. UO_2, WO_2, MoO_2. Aber auch bei Verbindungen, die man nach dem periodischen System als gesättigte auffassen kann, kommen derartige Fälle vor. So bildet das Jod mit dem Kupfer, dessen metallische Eigenschaften ebenfalls verhältnismäßig gering sind, dem Jod also am wenigstens von allen Halogenen die metalloidische Rolle aufzwingen können, eine Verbindung mit Elektronenleitfähigkeit, das Kupferjodür, CuJ [1]), das sich also in bezug auf diese Haupteigenschaft des metallischen Zustandes wie eine homöopolare Legierung zweier Metalle verhält.

Es sei noch auf das besonders ausgeprägte amphotere, d. h. je nach dem anderen Bestandteil der chemischen Verbindung verschiedene Verhalten der Elemente Bor, Kohlenstoff, Wolfram, Tantal hingewiesen. Das ähnliche Verhalten des Schwefels, Selens, Tellurs, Arsens, Wismuts, Antimons ist genügend bekannt. Sie bilden sämtlich saure Oxyde und werden zum Teil von starken Metallen wie Kalium, Natrium in die metalloidische Rolle gezwungen, sie bilden mit Schwermetallen homöopolare Verbindungen. Über die Erdalkaliselenide sind neuere Arbeiten bekannt geworden, sie sind weiße, nichtmetallische, den Strom nicht leitende Verbindungen (mit Ionengitter) wie die Oxyde.

Die Einteilung der Elemente in Metalle und Metalloide ist also nicht für ihr gesamtes Verhalten möglich. Diese Unterscheidung läßt sich nur in bezug auf Einzelfälle treffen. Man kann also nur am Einzelfalle entscheiden, ob ein Ionengitter vorliegt. Im übrigen sei hier auf den späteren Abschnitt „Ionengitter und Atomgitter" verwiesen, wo ein unterscheidendes Merkmal in der metallischen Leitfähigkeit vorgeschlagen wird.

Im Hinblick auf das Folgende sei schon hier darauf hingewiesen, daß alle Verbindungen mit Ionengitter ohne Ausnahme den Strom leiten, und zwar elektrolytisch. Bei Zimmertemperatur ist diese Leitfähigkeit jedoch im allgemeinen außerordentlich gering. Die beste elektrolytische Leitfähigkeit bei niederen Temperaturen ist wohl die des AgJ, die Tubandt [2]) für die Temperatur beim Umwandlungspunkt (144,6°) zu 1,31 angibt, Chlornatrium z. B. leitet sehr viel schlechter. Seine Leitfähigkeit wurde vor kurzem genau gemessen. Es ergab sich bei Zimmertemperatur der Logarithmus der Leitfähigkeit zu 0,336 — 17 [3]). Diese beiden Fälle

[1]) Es ist mehrfach behauptet worden, daß das ganz reine CuJ diese metallische Leitfähigkeit nicht zeige, und es sind von verschiedenen Seiten Untersuchungen hierüber angekündigt. Auf den Ausgang kann man mit Recht gespannt sein.

[2]) ZS. f. anorg. Chem. **110**, 202, 1920.

[3]) D. v. Seelen, ZS. f. Phys. **29**, 125, 1925.

mögen etwa die Grenzen bezeichnen, zwischen denen die Leitfähigkeiten aller Verbindungen mit Ionengittern liegen.

Bei den meisten dieser Verbindungen wandert, soweit feststellbar, hierbei ausschließlich das Kation. Es gibt aber auch Verbindungen, bei denen ausschließlich das Anion wandert, z. B. die Cl-Ionen im $PbCl_2$, siehe die Arbeiten von Tubandt[1]).

Lichtelektrisch (unselbständig) leitende Verbindungen. In diesem Zusammenhang ist etwas über die lichtelektrische Leitfähigkeit zu sagen, die zwar mit dem Aufbau der festen Stoffe zunächst nichts zu tun hat, aber in bezug auf die Wirkung der Elektronen auf ihre Umgebung für die hier getroffene Einteilung der festen Stoffe von Bedeutung ist. Von vornherein sei hier abgesehen von derjenigen Gruppe von Verbindungen, die nur dann lichtelektrisch leiten, wenn sie Beimengungen enthalten oder durch Röntgenbestrahlung empfindlich gemacht sind.

Hier kommen nur die reinen Verbindungen in Betracht, und da zeigt sich, daß diese Leitfähigkeit auftritt sowohl bei Verbindungen mit Ionengitter als auch solchen mit Atomgitter, daß sie als ein unterscheidendes Merkmal nicht oder bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnis nicht in Betracht kommt.

Verbindungen im metallischen Zustand (Atomgitter). Der metallische Zustand ist gekennzeichnet durch die Anwesenheit freier Elektronen im Atom oder Molekül: jedoch mit der Einschränkung, daß diese Elektronen fähig sind, eine Einwirkung auf Nachbaratome auszuüben. Diese Eigenschaft können also freie Metalle haben und auch chemische Verbindungen, wobei in fast allen Fällen zunächst mangels näherer Kenntnis dahingestellt bleiben muß, ob diese Atomgitter oder Ionengitter haben. Verbindungen mit Molekülgittern haben sie, wie die Erfahrung zeigt, nicht. Nicht alle „Metalle" haben in elementarem Zustand auch metallische Eigenschaften wie z. B. Bor und Kohlenstoff (Diamant), die beide bei gewöhnlicher Temperatur Nichtleiter des Stromes sind. Bei diesen beiden müssen gleichwohl die drei oder vier Valenzelektronen vorhanden sein, sie sind jedoch infolge der besonderen Verhältnisse nicht fähig, von einem Atom zum anderen leicht ausgetauscht zu werden. Die Bedingungen des metallischen Zustandes: daß jedes Metallatom von einem oder mehreren freien Elektronen umgeben ist, worin auch die starke Lichtabsorption begründet ist, trifft nun auch

[1]) ZS. f. anorg. Chem. **110**, 202, 1920.

für eine Reihe chemischer Verbindungen zu. Eingehende Untersuchungen des Verfassers über die metallische Leitfähigkeit chemischer Verbindungen haben die Gesetzmäßigkeit ergeben, daß in Verbindungen ungesättigte Valenzen des Metallatoms metallische elektrische Leitfähigkeit bedingen. Auf S. 814 und 815 sind nicht weniger als 27 Verbindungen aufgezählt, die diese Gesetzmäßigkeit zeigen, d. h. eine zum Teil vorzügliche metallische Leitfähigkeit aufweisen, wobei in allen diesen Fällen darauf hinzuweisen ist, daß die entsprechenden gesättigten Verbindungen den Strom äußerst schlecht leiten.

In allen diesen auf S. 814 und 815 genannten ungesättigten Verbindungen hat das Metallatom eine geringere Wertigkeit als der Anzahl der Valenzelektronen entspricht. Die Erkenntnis dieser Gesetzmäßigkeit, d. h. der Gleichheit der Valenz- und Leitfähigkeitselektronen, ist bisher durch die zu geringe Anzahl der Fälle und durch eine Reihe von Ausnahmen, wovon weiter unten die Rede sein soll, verhindert worden. Diese Ansicht, daß die freien Wertigkeiten, d. h. die freien Wertigkeitselektronen, im allgemeinen elektrische Leitfähigkeit hervorrufen, wird durch eine Übereinstimmung in bezug auf die Größe dieser Leitfähigkeit bei Metallen sehr wahrscheinlich gemacht. Es konnte gezeigt werden, daß die Verbindung W_2O_5 den Strom wesentlich besser leitet als die Verbindung WO_2. Die Verbindung W_2O_5 hat ein freies Elektron, die Verbindung WO_2 zwei. Dies entspricht vollständig dem, daß die einwertigen Metalle Cu, Ag, Au den Strom besser leiten als die zweiwertigen Zn, Cd, Hg.

In bezug auf die Ausnahmen von obiger Regel ist zunächst zu sagen, daß eine größere Zahl von Ausnahmen sich zu einer Gruppe zusammenfassen läßt, bei der die Leitfähigkeitselektronen aus der äußersten vollbesetzten Elektronenschale stammen, vorzugsweise aus einem Zehnerring, dessen Beständigkeitsverhältnisse durch Wegnahme der Valenzelektronen geändert werden. Beispiele: PbO_2, Tl_2O_3, ZnO, CdO, ScN.

So erklärt sich ferner die bereits oben erwähnte metallische Leitfähigkeit des CuJ durch Übrigbleiben zweier Valenzen (Elektronen), die nur aus dem Zehnerring stammen können, aber auch die Leitfähigkeit des CuO (bei mäßig hohen Temperaturen) und die des CuS im Gegensatz zu anderen Sulfiden, z. B. ZnS als Zinkblende kann man so erklären. Es ist dabei zu beachten, daß man dreiwertige Kupferverbindungen hergestellt hat [1]), Kupfer kann also im Höchstfalle drei Elektronen abgeben. Auch

[1]) Gazz. chim. ital. **51** [2], 225—228, 1921; Chem. Zentralbl. **1**, 924, 1922.

die Leitfähigkeit des ZnO[1]), ZnS und die vorzügliche des CdO sind danach nicht mehr auffällig. Beim Quecksilber kommt diese Eigenschaft nicht im Oxyd, aber im schwarzen Sulfid zum Ausdruck, das den elektrischen Strom leitet.

Auffällig ist, daß alle Metalle, die die Eigenschaft der Supraleitfähigkeit zeigen (Hg, Tl, Sn, Pb), in dem vorletzten gesättigten Elektronenring zehn Elektronen haben. Es erscheint in diesem Zusammenhang nicht ganz ausgeschlossen, daß ähnliche Veränderungen im Zehnerring, von anderer Seite „Verzerrungen der Elektronenhüllen" genannt, bei tiefen Temperaturen möglich wären auch ohne Neutralisation der Außenelektronen, wodurch dann selbstverständlich eine ganz außerordentliche Zunahme der Leitfähigkeit sich erklären ließe. Diese Erklärung hat nichts Gezwungenes an sich, wenn man die Unterschiede in der Leitfähigkeit der verschiedenen Arten des ZnS und des HgS ansieht, von denen die eine ein Leiter, die andere ein Nichtleiter des Stromes ist.

Ähnliche Erscheinungen jedoch in bezug auf die Änderungen innerhalb des Valenzelektronenringes zeigen sich darin, daß z. B. Ni_2O_3, Co_2O_3, MnO_2 besser leiten als die entsprechenden Monoxyde.

Bemerkenswert, jedoch leicht verständlich ist der Fall des Kohlenoxyds. Das Kohlenoxyd hat bei allen bekannten Temperaturen vollständig metalloidischen Charakter, gehört also zu den metalloidischen Verbindungen. Die Ursache liegt darin (wie beim gasförmigen Zustand bereits ausgeführt wurde), daß das Kohlenstoffatom im Molekül so klein ist, daß seine Restvalenzen (Elektronen) sich nach außen hin nicht betätigen können. Ein Vergleich der Molekularvolumina ergibt, daß das Kohlenstoffatom nur etwa den zehnten Teil des Volumens einnimmt wie das Sauerstoffatom.

Andere Ausnahmefälle erklären sich ebenfalls durch Besonderheiten in den Verhältnissen der Atomvolumina in der Verbindung. Besonders hinzuweisen ist auf die verschiedenen leitenden und nicht leitenden allotropen Modifikationen desselben Elements oder derselben Verbindung, z. B. C, HgS, ZnS, die verschiedene Atomabstände aufweisen.

---

[1]) ZnO ist weiß. Dies erscheint auffällig, da es doch den Strom metallisch leitet. Eine eingehende Untersuchung der Leitfähigkeit und Strahlung, die vom Verfasser gemeinsam mit Herrn Dr. Wiegand ausgeführt wurde, hat ergeben, daß die Gesamtstrahlung und die Leitfähigkeit sehr schnell mit der Temperatur ansteigen, entsprechend der schon mit dem Auge feststellbaren Farbänderung beim Erhitzen. Die Gesamtstrahlung war z. B. bei 1220° C 56,4 Proz. der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers von gleicher wahrer Temperatur. Über das zur Anwendung gelangte Meßverfahren siehe ZS. f. Phys. **30**, 40, 1924.

In ähnlicher Weise wird die Tatsache verständlich, daß viele ungesättigte Verbindungen den Strom nicht leiten, wie z. B. sämtliche ungesättigten Halogenverbindungen der Metalle wegen des überwiegenden Atomvolumens des Halogens.

Es kommen jedoch auch andere eigentümliche Fälle umgekehrter Art vor, die ebenfalls durch Unterschiede des Atomvolumens der Bestandteile bedingt sind. Solche Fälle sind z. B. die Carbide TiC und ZrC. Man sollte bei diesen Verbindungen zunächst erwarten, daß sie ähnlich wie der Diamant oder das Siliciumcarbid, SiC, Nichtleiter sind. Die Atomvolumina des Zirkons und Titans sind im Verhältnis zu dem Atomvolumen des Kohlenstoffs so groß, daß eine vollständige „Absättigung" oder eine vollständige Ionenbildung nicht möglich ist: ein Elektron des Metalles bleibt frei und bedingt die metallische Leitfähigkeit der Verbindungen ZrC und TiC. Für diese Erklärung sprechen die annähernd übereinstimmenden spezifischen Widerstände der beiden Verbindungen TiN und TiC sowie ZrN und ZrC, siehe S. 814. TiN: 1,24 Ohm; TiC: 1,80 Ohm; ZrN: 1,60 Ohm; ZrC: 1,56 Ohm, wobei darauf hinzuweisen ist, daß es sich hier um Sinterstäbe handelt, deren Widerstände an und für sich höher und aber auch ungleichmäßiger sind als die geschmolzenen Proben.

Diese Annahme von freien Valenzen oder Elektronen in den genannten Nitriden und Carbiden ist in Übereinstimmung mit der Höhe des Schmelzpunktes. Der Schmelzpunkt binärer Verbindungen von der Form A_1B_1 ist in erster Linie abhängig von der Anzahl zur Wirkung gelangter Wertigkeiten (Elektronen). (Von dem Einfluß der Atomgrößen war oben die Rede.) Diese neue Regelmäßigkeit bezieht sich auf Verbindungen, deren Atome annähernd gleiche Größe haben. Sind die Elektronen nicht „gebunden", sondern frei, so ist der Schmelzpunkt niedriger. Diese Gesetzmäßigkeit erstreckt sich auf eine ganze Reihe von Verbindungen, Ausnahmen erklären sich auch hier durch besondere Verhältnisse der Atomvolumina. So schmilzt z. B. die oben erwähnte Verbindung TiN niedriger als die Carbide, bei denen man vier „Bindungs"-Elektronen annehmen kann, das Niobcarbid, NbC, und das Tantalcarbid, TaC. Da die Metalle Niob und Tantal fünfwertig sind und ihr Atomvolumen noch kleiner ist als dasjenige des Titans und Zirkons, kann man schließen, daß in diesen beiden Fällen vier Elektronen wirksam sind.

Das Vorkommen einer Reihe von Metallradikalen ist im Zusammenhang mit den Eigenschaften des metallischen Zustandes bemerkenswert. Es sei hier an das Uranyl, UO_2, erinnert, das in diesem Zusammenhang sowohl in freiem Zustand als auch in Verbindungen als ein Metall an-

gesprochen werden kann. Die beiden Sauerstoffatome sind in diesem Falle klein oder klein im Verhältnis zu dem Volumen des Uranatoms in der Verbindung, so daß sie die Fernwirkung der beiden Restvalenzen (Elektronen) nicht stören. Auch auf die Verbindungen TiNCl und TiNBr [1]) ist in diesem Zusammenhange hinzuweisen.

Atomgitter und Ionengitter. Die bisherigen Betrachtungen über den metallischen Zustand chemischer Verbindungen haben insofern etwas Unbefriedigendes, als darin nichts über die Art der Bindung und den Verbleib der Elektronen ausgesagt werden konnte. Zwei Fälle sind denkbar und spielen in neueren Untersuchungen eine große Rolle. Das Atom (Metallatom) behält seine Elektronen (Atomgitter, die Gitterform der Metalle) auch im Gitter, oder es gibt sie an das Metalloidatom im Gitter ab, unter Bildung eines Gitters aus abwechselnd entgegengesetzt geladenen Atomen (Ionengitter, die Gitterform der Halogenide, weißen Oxyde usw.). Diese Frage kann in einigen Fällen durch den Versuch geklärt werden.

Auf S. 814 sind die spezifischen Widerstände einer Reihe von Nitriden und Carbiden angegeben. Ihre Leitfähigkeit ist metallisch. Bei einer derartigen elektrischen Leitfähigkeit verbietet sich von vornherein die Annahme, daß die Ionen verschiedene elektrische Ladung beherbergen können. Es scheint daher an Hand der Elektronenleitfähigkeit für den Strom eine Klärung möglich zu sein in der wichtigen Frage des Atom- und Ionengitters. Bereits oben wurde gesagt, daß es als eine erwiesene Tatsache gelten darf, daß sämtliche Verbindungen mit Ionengittern den elektrischen Strom elektrolytisch leiten.

Betrachtet man ferner alle anderen bisher bekannten Unterscheidungsmerkmale des Atom- und Ionengitters unter dem Gesichtspunkt der Leitfähigkeit, so fällt auf, daß der Versuch, durch einseitige Temperaturerhöhung oder durch Druck verschiedene Ladungen aus einem Kristall herauszupressen, nur für Nichtleiter beschrieben ist. Er kann selbstverständlich gar nicht gelingen, wenn zwischen den Meßflächen im Körper selbst gute metallische Leitfähigkeit vorhanden ist. So ist Zinkblende, mit der der Versuch leicht gelingt, ein ausgesprochener Nichtleiter des Stromes. Auch alle anderen Gründe, die bei anderen Verbindungen die Annahme von Ionengittern unterstützen, sprechen bei den Verbindungen TiN, ZrN, VN, NbN, TaN, ScN, TiC, ZrC, VC, Nb$_2$C, Ta$_2$C für Atomgitter: Reststrahlen können nicht nachweisbar sein, wenn der Körper im

[1]) Ruff und Eisner, Berl. Ber. 1908, S. 2250.

ganzen Spektralgebiet metallisch reflektiert; in wässeriger Lösung sind die Verbindungen sicherlich nicht dissoziiert, da sie zu den am schwersten löslichen Verbindungen gehören; sie werden fast sämtlich nur von konzentrierter Schwefelsäure und Flußsäure angegriffen. Man kann also folgenden Satz aussprechen:

Verbindungen mit metallischer Leitfähigkeit (Elektronenleitfähigkeit) haben immer Atomgitter, nur Verbindungen ohne Elektronenleitfähigkeit können Ionengitter haben.

Wenn dieser Satz zutrifft, so wäre die Vermutung zu äußern, daß die Verbindungen CdO, ZnO, ZnS als Wurtzid, und einige andere, worüber später ausführlich berichtet wird, ein Atomgitter haben und nicht, wie seither wohl meist angenommen, ein Ionengitter.

Ferner käme für die Verbindungen Si_3N_4, BN, SiC, P_3N_5, die, wie bekannt, im Gegensatz zu den oben angeführten Nitriden und Carbiden den Strom bei gewöhnlicher Temperatur nicht leiten (sie sind farblos), vielleicht ein Ionengitter in Frage. Dies mag auch für Verbindungen wie CaC_2 zutreffen. Nur die Möglichkeit ist vorhanden in diesen Fällen; es ist nicht gesagt, daß ein Ionengitter vorliegen muß, weil die Verbindungen nicht leiten.

In bezug auf die Entscheidung dieser allgemeinen Frage, ob Atom- oder Ionengitter bei derartigen Stoffen, ist von großer Bedeutung das Aluminiumnitrid, AlN. Es ist dies eine Verbindung, bei der die beiden Atome im Ionenzustand gleiche, im Atomzustand verschiedene Elektronenzahlen aufweisen, und zwar so erheblich verschiedene, daß sich durch die Intensität der Linien bei der Röntgenuntersuchung mit Sicherheit entscheiden läßt, ob ein Atomgitter oder ein Ionengitter vorliegt. Diese Untersuchung ist ausgeführt [1]). Es hat sich ergeben, daß mit größter Wahrscheinlichkeit beim AlN ein Atomgitter anzunehmen ist.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit des reinen Aluminiumnitrids ergab nun, daß es ein Nichtleiter ist. Hieraus ist zu schließen, was in dem obigen Satze schon zum Ausdruck gebracht ist, daß die gute Leitfähigkeit für den elektrischen Strom (Elektronenleitfähigkeit) nicht mit der Anordnung der Atome in einem Atomgitter an und für sich verknüpft zu sein braucht, sondern daß bei Atomgittern zuweilen Leitfähigkeit auftritt, zuweilen nicht.

Man braucht also beim Diamant oder beim Siliciumcarbid, SiC, weil diese Verbindungen den Strom nicht leiten, nicht ein Ionengitter anzunehmen.

[1]) Ott, ZS. f. Phys. **22**, 201, 1924. Siehe auch die gleiche Untersuchung für MgO von W. Gerlach und O. Pauli, ZS. f. Phys. **7**, 116, 1921.

Ob bei mehrwertigen Metallatomen eine teilweise Abgabe von Elektronen an die Metallatome im Gitter möglich ist, bleibe zunächst dahingestellt.

Der Einfluß der Temperatur auf das Ionengitter ist noch wenig bekannt. In der oben erwähnten Arbeit über die Leitfähigkeit des Steinsalzes sind Messungen bis zu 400° ausgeführt, die die Beständigkeit des Ionengitters bei dieser Temperatur erweisen. Es mögen aber Fälle vorkommen, wo die Ionengitter bei höheren Temperaturen in Atomgitter übergehen. Anhaltspunkte scheinen vorhanden zu sein. Hier soll auf diese Frage nicht näher eingegangen werden.

Auf Grund der in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Untersuchungen, sowie der darüber angestellten theoretischen Betrachtungen sei die bereits eingangs erwähnte und bei der vorliegenden Darstellung zum Teil benutzte Einteilung aller festen Stoffe, soweit diese kristallisieren, wie folgt vervollständigt.

1. Edelgasatomgitter. Die Atome haben überhaupt keine austauschbaren (wirksamen) Außenelektronen. Beispiel: festes Argon.

2. Molekülgitter. In den Gitterpunkten sitzen die Moleküle mit sämtlichen Elektronen der sie bildenden Atome. Beispiele: feste CO_2, feste HCl.

3. Ionengitter. In den Gitterpunkten sitzen geladene Atome mit veränderter Anzahl ihrer Elektronen, d. h. Ionen. Diese Gitter haben stets elektrolytische Leitfähigkeit. Beispiele: AgCl, NaCl.

4. Atomgitter ohne Leitfähigkeit. In den Gitterpunkten sitzen die neutralen Atome mit ihren Elektronen. Beispiele: Diamant, Carborund.

5. Atomgitter mit Elektronenleitfähigkeit der freien Valenzelektronen. Beispiele: Metalle, ungesättigte Verbindungen der Metalle. (Nach der hier aufgestellten Theorie.)

6. Atomgitter mit Elektronenleitfähigkeit der Kernelektronen. Beispiele: CdO, Tl_2O_3, PbO_2. (Nach der hier aufgestellten Theorie.)

7. Atomgitter mit Supraleitfähigkeit. Leitfähigkeit der freien Valenzelektronen und der Kernelektronen bei Metallen. (Nach der hier aufgestellten Theorie.) Beispiele: Cd, Tl, Pb.

Man sieht, wie durch diese sieben Gruppen der festen Stoffe hindurch die Betätigung der Elektronen im Raumgitter stufenweise ansteigt: Man sieht, daß die Elektronen es sind, die die wesentlichsten Eigenschaften des festen Zustandes bedingen.

Berlin, Osram-Gesellschaft, Fabrik A, Sickingenstr., Januar 1925.

Intensitätsmessungen im ultravioletten Teil des Spektrums.

Von **H. B. Dorgelo** in Eindhoven (Holland).

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1925.)

Es wird eine Erweiterung der Methode zur Messung der Intensitätsverhältnisse (bereits früher in dieser Zeitschrift veröffentlicht) gegeben. Diese Methode ist jetzt brauchbar gemacht für den ultravioletten Teil des Spektrums. Ein Stufenabschwächer wurde angefertigt mit Hilfe eines Quarzplättchens, das durch Verdampfung eines Platindrahts mit Platinschichten verschiedener Dicke bedeckt wurde. Der Quarzplatinstufenabschwächer ist den photographischen Abschwächern vorzuziehen, die das Licht von Wellenlängen unterhalb 2800 Å.-E. absorbieren. Mit Benutzung des Quarzplatinstufenabschwächers ist es nun möglich, Intensitätsverhältnisse von Spektrallinien geringer Wellenlängenunterschiede zu messen im Gebiet von 7000 bis 2200 Å.-E. — Es wird eine Methode beschrieben, die Durchlässigkeit der verschiedenen Teile dieses Abschwächers in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu bestimmen. — Die Intensitätsverhältnisse der Komponenten der Funkendublette der zweiten und ersten Nebenserie von Ca wurden gemessen. Die Resultate stimmen mit den bereits veröffentlichten Intensitätsregeln überein.

Die früher in dieser Zeitschrift veröffentlichten Untersuchungen [1]) des Intensitätsverhältnisses der Komponenten von mehrfachen Spektrallinien haben eine Gesetzmäßigkeit gezeigt, welche zu weiteren Untersuchungen anregte.

Es schien erwünscht, die bereits früher mitgeteilte Methode der Intensitätsmessungen, die im sichtbaren Gebiet des Spektrums so gute Dienste erwiesen hatte, nun auch auf den ultravioletten Teil des Spektrums auszudehnen, sowohl für weitere Messungen des Intensitätsverhältnisses der Komponenten von Multipletts als auch für Untersuchungen der Veränderung der Energieverteilung im Spektrum bei verschiedenen Anregungsbedingungen [2]).

Um dies ausführen zu können, ist es nötig: 1. einen Stufenabschwächer anzufertigen, der möglichst weit im Ultravioletten brauchbar ist und der in den verschiedenen Stufen möglichst wenig selektive Durchlässigkeit oder selektive Absorption zeigt; 2. eine Vergleichslichtquelle zu konstruieren, deren Energieverteilung im Ultravioletten bekannt ist.

---

[1]) H. B. Dorgelo, Physica **3**, 138, 1923; ZS. f. Phys. **18**, 206, 1923; **22**, 170, 1924; siehe auch Dissertation Dorgelo, Utrecht 1924.

[2]) Im besonderen ist hierbei an die Erzeugung von Spektrallinien durch Elektronenstöße gedacht (Franck und Hertz) und an die vor kurzem in einem sehr interessanten Artikel von Wood beschriebene Methode [R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 679, 1924].

Durch die Anfertigung des unter 1. genannten Stufenabschwächers ist jetzt eine Erweiterung der Methode erhalten, um die Intensitätsverhältnisse der Komponenten derjenigen Multipletts zu messen, deren Komponenten einen kleinen Wellenlängenunterschied haben.

Im folgenden sollen einige Resultate mitgeteilt werden, die mit verschiedenen Stufenabschwächern erhalten wurden, die für Intensitätsmessungen im ultravioletten Teil des Spektrums brauchbar sind. Als Stufenabschwächer haben sich am besten bewährt Quarzplättchen, auf denen dünne Platinschichten verschiedener Dicke durch Verdampfung eines Platindrahts niedergeschlagen waren.

Die unter 2. genannte Lichtquelle betreffend, sei mitgeteilt, daß gemeinsam mit Dr. W. de Groot mit einer Untersuchung begonnen ist, festzustellen, inwieweit eine Wolframbogenlampe für diesen Zweck geeignet ist, in deren kugelförmige Kathode eine Öffnung gebohrt wird, die als schwarzer Strahler angesehen werden kann. Wir hoffen, bald diesbezügliche weitere Mitteilungen machen zu können.

Die Anfertigung verschiedener Stufenabschwächer geschah auf folgende Weise: 1. mit Hilfe von Teilen verschieden stark geschwärzter photographischer Platten, von denen die Gelatinehaut abgezogen wurde; 2. wie unter 1., aber vor dem Abweichen der Gelatinelage von der Platte wurde diese erst in einer $HgCl_2$-Lösung und dann in Ammoniak gebadet; 3. mit Hilfe eines Quarzplättchens, auf dem Platinschichten durch Verdampfung niedergeschlagen wurden.

Der Gebrauch der unter 1. und 2. genannten Abschwächer für den ultravioletten Teil des Spektrums wurde bereits von Fabry und Buisson angegeben.

Anfertigung verschiedener Stufenabschwächer. 1. Von einer photographischen Platte wurden verschiedene Streifen 0, $^1/_2$, 1, 2, 4, 8, 16 Sekunden belichtet, so daß die Platte sieben Streifen verschiedener Schwärze zeigte. Von dieser Platte wurde darauf die Gelatinehaut abgeweicht durch Baden in einer Lösung von 200 cm^3 Wasser und 8 g NaF unter Zufügung von 100 cm^3 Formalin, um die Ausdehnung der Gelatinehaut zu verhindern. Die abgeweichte Gelatinehaut wurde auf einem dafür geeigneten Rahmen ausgespannt und getrocknet. Aus der so erhaltenen Gelatinehaut wurden Stücke verschiedener Schwärzung geschnitten und aus diesen Stücken ein Stufenabschwächer gebildet, den wir Stufenabschwächer I nennen wollen. Bei verschiedenen Aufnahmen mit diesem Abschwächer war deutlich zu sehen, daß er für Wellenlängen kleiner als 2800 Å durch die bekannte Gelatineabsorption unbrauchbar

war. Überdies zeigte der Abschwächer bei ungefähr 3100 Å eine starke selektive Durchlässigkeit, die auch schon von Fabry und Buisson genannt wird. Dieses selektive Gebiet macht den Abschwächer im allgemeinen wenig brauchbar.

2. Um diese letztere Schwierigkeit zu beseitigen, wurde die photographische Platte vor dem Abweichen der Gelatinehaut auf die von Fabry und Buisson beschriebene Weise in $HgCl_2$-Lösung und später in Ammoniak gebadet. Der zweite Stufenabschwächer wurde im weitern wie der erste behandelt und zeigte die selektive Durchlässigkeit bei 3100 Å nicht mehr.

Dieser Stufenabschwächer ist also für Wellenlängen größer als 2800 Å für Intensitätsmessungen sehr geeignet, doch ist für kleinere Wellenlängen die Absorption der Gelatine so groß, daß beinahe alles Licht absorbiert wird.

3. Der dritte von uns angefertigte Stufenabschwächer — ein Quarzplättchen, auf den durch Verdampfen eines Platindrahts Platinschichten verschiedener Durchlässigkeit aufgebracht waren — zeigte die obenerwähnten Mängel nicht. Wir nennen diesen Abschwächer im folgenden „Quarzplatinstufenabschwächer". Fig. 1 zeigt, auf welche Weise der Abschwächer hergestellt wurde. Ein Quarzplättchen *KP* und darunter eine Milchglasplatte *M* wurden in eine passende Fassung eingeklemmt und das Ganze in einen Glasballon eingeschmolzen. Über das Glasplättchen konnte ein kleiner Schirm *S* geschoben werden, der in Verbindung mit einem eisernen Stäbchen *A* in einem Seitenröhrchen von außen her durch einen Magnet bewegt werden konnte. Über dem Quarzplättchen wurde im Abstand von 6 cm ein Platindraht angebracht, der durch einen Heizstrom auf die zur Verdampfung nötige Temperatur erhitzt werden konnte. Nach dem Evakuieren des Glasballons wurde mit der Verdampfung bei einem Stande des Schiebers begonnen wie in Fig. 1 angegeben, nämlich so, daß die Teile *b*, *c* und *d* nicht bedeckt waren; das verdampfende Platin konnte also nicht auf die Teilchen *a* und *e* kommen. Die Hälfte der Fläche *c* wurde von der Fassung nicht verdeckt, aber doch durch den Schieber *S* vor dem Platinniederschlag

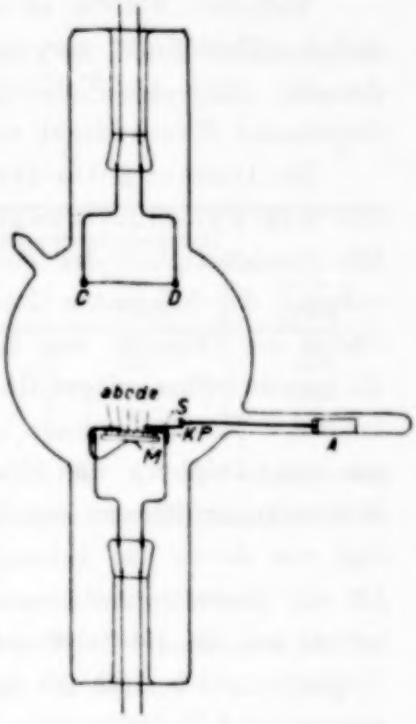


Fig. 1.

geschützt. Schob man (während des Verdampfens) ab und zu den Schieber nach rechts, so konnte man nachsehen, ob bereits genügend Kontrast zwischen dem abgeschirmten Teil und dem mit Platin beschlagenen Teil des Quarzplättchens vorhanden war. Nachdem der gewünschte Kontrast erreicht war, wurde des Schirmchen S weiter nach links geschoben, daß nur noch die Teile b und c unbedeckt blieben. Nach einiger Zeit wurde das Schirmchen noch einmal verschoben, so daß nun allein noch die Fläche b offen blieb.

Natürlich kostete es einige Mühe, den Heizstrom so einzustellen, daß der Platindraht ausreichend und doch wieder nicht zu schnell verdampfte. Für den Fall des Durchbrennens war ein zugleich parallel eingebauter Reservedraht vorgesehen [1]).

Bestimmung der Durchlässigkeit der verschiedenen Teile des Quarzplatinstufenabschwächers für ultraviolettes Licht. Die Durchlässigkeit der verschiedenen Stufen wurde bestimmt unter Benutzung der bekannten Intensitätsverhältnisse 100 : 60 : 20 der Komponenten der Tripletts von Mg und Ca der pd- und ps-Serien und durch die bereits früher mitgeteilte Methode der Verschiebung der Schwärzungskurven. Natürlich kann diese Eichmethode nur angewandt werden, insoweit Tripletts und Dubletts (oder andere Liniengruppen), deren Wellenlängendifferenz der Komponenten klein ist, zur Verfügung stehen, und von denen das Intensitätsverhältnis der Komponenten bekannt ist. Da die bisher erhaltenen experimentellen Resultate genügend gezeigt haben, daß das Intensitätsverhältnis der Komponenten von Dubletts und Tripletts gleich 100 : 50 bzw. 100 : 60 : 20 ist (unabhängig von Rangnummer des Dubletts oder Tripletts in der Serie), können zu unserem Zwecke die Mg- und Ca-Tripletts der ps- und pd-Serie bis zu einer Wellenlänge von ungefähr 3000 Å verwandt werden. Die höheren Nummern der Serien haben zu kleine Intensität, um genaue Resultate zu geben.

Um einen Begriff von der Zuverlässigkeit dieser Methode zur Bestimmung der Durchlässigkeit von Abschwächern zu geben, sei folgendes mitgeteilt: Mit Hilfe des bekannten Intensitätsverhältnisses 100 : 60 : 20 der Komponenten des pd-Tripletts λ 4456, 4435, 4425 von Ca und des

[1]) An Stelle des Platindrahts wurden auch Kupfer- und Molybdändrähte verdampft; die dünnen Schichten dieser Metalle waren jedoch nicht an der Luft beständig. Die zu verdampfenden Drähte wurden dabei um einen Wolframkern gewickelt, der durch einen Heizstrom geglüht wurde. Natürlich kann auch Platin auf diese Weise verdampft werden.

$p\,d$-Tripletts λ 3838, 3832 und 3829 von Mg wurde gefunden, daß die drei mit Platin bedeckten Teile des Quarzplatinstufenabschwächers für beide Wellenlängenbereiche bzw. 56 bis 57 Proz., 40 und 22 Proz. des durch die unbedeckten Stufen a und e durchgehenden Lichtes durchlassen.

Wurden diese so erhaltenen Meßresultate der Durchlässigkeit zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses des $d\,b$-Tripletts λ 4098,55; 4094,94; 4092,45 von Ca angewandt, so wurde das Verhältnis 100 : 70 : 41 bis 43 (7 : 5 : 3) gemessen, was mit den bereits früher gefundenen Intensitätsregeln vollkommen übereinstimmt.

Die folgende Tabelle gibt einige Daten über die Durchlässigkeit der verschiedenen Stufen des Abschwächers in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Tabelle 1.

Wellenlänge λ	Durchlässigkeit des Quarzplatinstufenabschwächers				
	Stufe a Proz.	Stufe b Proz.	Stufe c Proz.	Stufe d Proz.	Stufe e Proz.
4585	100	56—57	40	22	100
3838	100	56—57	40	22	100
3362	100	55	40	22	100

Aus diesen Daten folgt zur Genüge, daß die Abschwächung des Lichtes durch die verschiedenen Teile des Quarzplatinstufenabschwächers sehr wenig von der Wellenlänge abhängt.

Wie bereits erwähnt, kann die oben besprochene Methode zur Bestimmung der Durchlässigkeit der Abschwächer für Wellenlängen kleiner als 3000 Å nicht mehr angewandt werden, da in diesem Wellenlängenbereich keine brauchbaren Tripletts genügender Intensität vorhanden sind. Die Methode, bei der die Breite des Spaltes des Spektrographen variiert wird, wäre zu gebrauchen, wenn eine konstante Lichtquelle genügender Intensität in diesem Wellenlängenbereich (für λ kleiner als 3000 Å) zur Verfügung stände. Da aber in diesem Gebiet ausreichend starke Singulettlinien liegen, kann wie folgt vorgegangen werden:

Auf derselben Platte werden bei derselben Belichtungszeit mit Benutzung einer konstanten Lichtquelle, z. B. eines Quecksilberbogens, drei Aufnahmen gemacht, während die Abschwächer unmittelbar vor den Spalt des Spektrographen gesetzt werden. Bei der ersten Aufnahme wird ein Kupferdrahtnetz mit kleinen Öffnungen vor die Lichtquelle gehalten und so das auf den Stufenabschwächer fallende Licht für alle Wellenlängen in demselben Maße abgeschwächt. Bei der zweiten Aufnahme wird ein Drahtnetz mit weiteren Öffnungen benutzt; bei der dritten Aufnahme

wird das Licht der Lichtquelle nicht abgeschwächt. Auf diese Weise erhält man auf derselben Platte außer dem nicht abgeschwächten noch zwei abgeschwächte Spektren, deren Intensitätsverhältnis bestimmt wird durch die Durchlässigkeit der Drahtnetze. Diese Durchlässigkeit (welche für alle Wellenlängen dieselbe war) konnte durch Interpolation für die Wellenlängen bestimmt werden, für welche die Durchlässigkeit des Stufenabschwächers schon auf andere Weise festgestellt war (z. B. durch Benutzung der bekannten Intensitätsverhältnisse der Komponenten von Tripletts *o*).

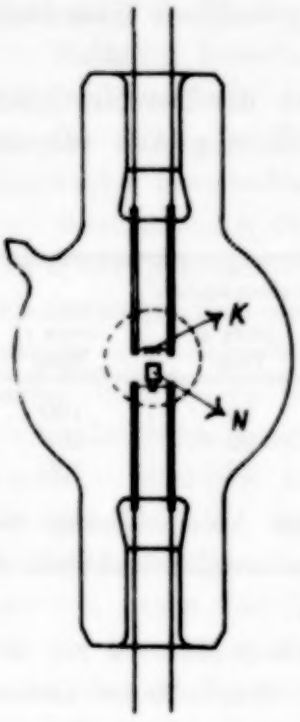


Fig. 2.

Ist also das Intensitätsverhältnis dieser drei Spektren untereinander bekannt, so kann auch für die kürzeren Wellenlängen durch Interpolation und Gebrauch der Verschiebungsmethode der Schwärzungskurven die Durchlässigkeit der Abschwächer bestimmt werden.

Einige Resultate von Intensitätsmessungen im ultravioletten Teil des Spektrums. Mit Benutzung des oben beschriebenen Quarzplatinstufenabschwächers war es jetzt möglich, das Intensitätsverhältnis der Komponenten von Liniengruppen im Ultravioletten zu messen, deren Komponenten geringen Wellenlängenunterschied haben. Wir geben hier einige Resultate über die Bogen- und Funkenspektren von Ca wieder.

Die Lichtquelle (Fig. 2) war ein Ca-Niederspannungsbogen, wie ihn Hertz angegeben hatte. Eine Oxydkathode stand einem kleinen Nickelgefäß gegenüber, das mit metallischem Ca gefüllt wurde. Das Gefäß wurde elektrisch geheizt. Die Spannung zwischen Oxydkathode und Gefäß mit Ca war im Betrieb etwa 7 Volt, die Stromstärke 0,4 bis 0,5 Amp. Die Röhre war noch mit Argon von 10 mm Druck gefüllt.

Die mit diesem Bogen erhaltenen Linien der Nebenserien waren sehr scharf und ohne Selbstumkehrung. Das Funkendublett ($1\,\sigma - 1\,\pi$ der Hauptserie zeigte noch Selbstumkehrung. Wurde aber die Stromstärke beträchtlich verkleinert (bis 0,04 Amp.), so war es möglich, auch hier die Selbstumkehrung sehr stark zu verringern.

Auch wurden einige Aufnahmen dieses Funkendubletts gemacht mit Benutzung einer positiven Argonsäule als Lichtquelle, worin auf ähnliche

Weise, wie oben beschrieben, ein zu heizendes Gefäß mit Ca angebracht war, um Ca-Dampf in die Säule einzuführen.

Die folgenden Tabellen zeigen die erhaltenen Resultate der Tripletts der df-Serie. Die Werte der letzten Spalte sind die gemäß den Intensitätsregeln I und II [1]) erwarteten Zahlen.

Tabelle 2.

Metall	Serie	Wellenlänge	Intensitätsverh. gemessen	Intensitätsverh. erwartet	
Ca	$1d - 4f$	4098, 4094, 4092	100 : 72 : 42	100 : 72 : 43	(Reg. II)
"	"	"	100 : 72 : 44,5	100 : 72 : 43	"
"	"	"	100 . 72 : 45	100 : 72 : 43	"
Ca	$1d - 5f$	3875, 3872, 3870	100 : 72 : 43	100 : 72 : 43	(Reg. II)

Die Übereinstimmung der hier gemessenen Resultate mit den erwarteten Werten bestätigen also vollkommen die früher aufgestellten Intensitätsregeln.

Die Resultate für das Funkendublett 3736 — 3706 ($1\pi - 2\sigma$) der zweiten Nebenserie sind:

Tabelle 3.

Metall	Serie	Wellenlänge	Intensitätsverh.
Ca	$1\pi - 2\sigma$	3736—3706	100 : 50
"	"	"	100 : 51
"	"	"	100 : 50
"	"	"	100 : 49
"	"	"	100 : 50
"	"	"	200 : 50

Dieses Resultat zeigt also für das Intensitätsverhältnis der Komponenten des Funkendubletts von Ca dasselbe Verhältnis wie für die Komponenten der Dubletts des Bogenspektrums der Alkalien.

Für das Funkendublett 3968 — 3933 der Hauptserie von Ca fand ich die Werte der Tabelle 4.

Wie wir aus diesen Resultaten sehen können, wird das Intensitätsverhältnis der Komponenten der Glieder der Hauptserie (wie beim Bogenspektrum) stark durch das Auftreten von Selbstumkehrung beeinflußt. Ich zweifle aber nicht daran, daß das Intensitätsverhältnis auch 100 : 50 sein würde, wenn die Selbstumkehrung vollkommen beseitigt werden könnte.

[1]) ZS. f. Phys. **23**, 238, 1924.

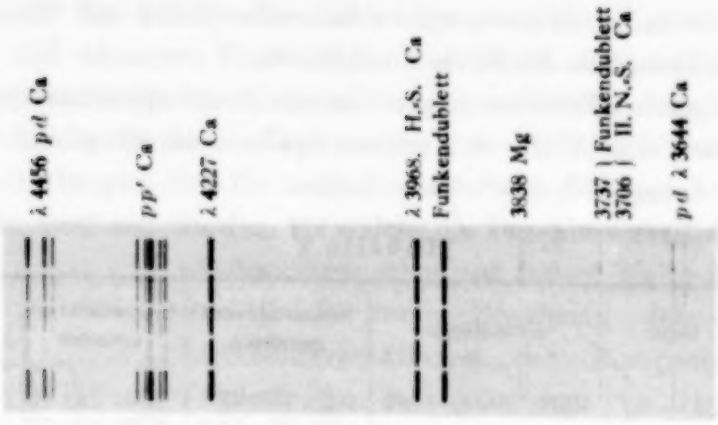


Fig. 3.

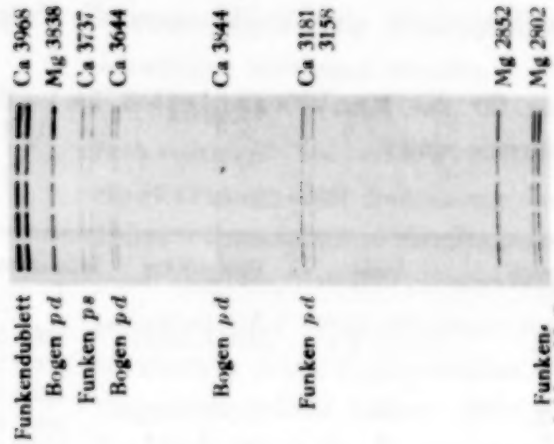


Fig. 4.

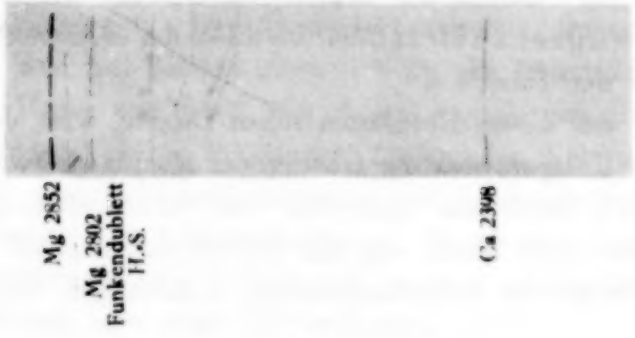


Fig. 5.

Tabelle 4.

Serie	Wellenlänge	Intensitätsverh.	Lichtquelle	Stromstärke Amp.
$1\sigma - 1\pi$	3933—3968	100 : ± 85	Niedersp.-Bogen	0,6
"	"	100 : ± 80	"	0,4
"	"	100 : ± 62	"	0,06
"	"	100 : 57—56	"	0,03
"	"	100 : 56	Ca-Säule	nicht gemessen
"	"	100 : 60	"	"

Es wurden noch Messungen vorgenommen über das zusammengesetzte Funkendublett λ 3181, 3179 und 3158 von Ca.

Die in Tabelle 5 wiedergegebenen Werte zeigen, daß die Intensitätsverhältnisse der Komponenten des zusammengesetzten Dubletts des Ca-Funkenspektrums durch dieselben Gesetze beherrscht werden, wie die der Bogenspektren der Alkalien.

Tabelle 5.

Metall	Serie	Wellenlänge	Intensitätsverh. gemessen	Intensitätsverh. erwartet
Ca	$1\pi - 2\vartheta$	3181 : 3179 : 3158	11 : 100 : 54	11 : 100 : 55

In den Fig. 3 bis 5 sind einige Spektren wiedergegeben, die wir mit Benutzung des Quarzplatinstufenabschwächers erhalten haben. Spektrum 3 wurde aufgenommen mit einem stigmatischen Konkavgitterspektrographen ($r = 303$ cm, 8×5 cm^2 geteilte Fläche). Spektrum 4 und 5 mit einem Quarzspektrographen von Hilger.

Eindhoven, 20. Februar 1925.

Natuurkundig Laboratorium d. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

Zur Lichtquantentheorie der Wärmestrahlung.

Von **J. K. Syrkin** in Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingegangen am 4. Februar 1925.)

Die Analogie zwischen den Lichtquanten und den Gasen gibt die Wahrscheinlichkeit zur Auffindung der Lichtquanten gegebener Schwingungszahl. Das Gleichgewicht zwischen der Materie und Strahlung wird im vorliegenden Artikel analog dem Verdampfungsprozeß und der Gleichgewichtseinstellung zwischen Kondensat und gesättigtem Dampfe betrachtet. Das ergibt mit Hilfe der statistischen Mechanik den Ausdruck für die Zahl der im Gleichgewicht mit der Materie befindlichen Lichtquanten. Auf solche Weise erhält man die Wiensche Verteilung. Wenn man dieselben statistischen Methoden für verschiedene aus Lichtquanten bestehende Aggregate anwendet, so bekommt man unter vereinfachten Annahmen bezüglich der Symmetriezahl die Plancksche Formel.

1. In der Frage der Quanten- und der klassischen elektromagnetischen Lichttheorie gibt es, wie bekannt, Tatsachen, die von der einen oder anderen Theorie erklärt werden. Daher sind die Versuche, schon bekannte Erscheinungen und Beziehungen aus der Sprache der einen Theorie in die der anderen zu übersetzen, ganz natürlich.

Was die Frage der schwarzen Strahlung anbelangt, so führt sie bei der Betrachtung vom Standpunkt der klassischen Theorie zu Resultaten, die unvereinbar mit der Erfahrung sind. Gegenwärtig ruht die Frage der schwarzen Strahlung in der Begründung der Planckschen Formel. Aber, wie bekannt, besteht die Plancksche Formel, welche das ganze Spektrum umfaßt, aus zwei schwer miteinander zu vereinigenden und der Idee nach entgegengesetzten Teilen. Die Formel von Planck erhält man, wenn in die Gleichung der Energiedichte

$$u_\nu \, d\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3} \bar{\varepsilon},$$

wo $\bar{\varepsilon}$ die mittlere Energie des Oszillators ist und gemäß der klassischen Theorie stetig veränderliche Werte annehmen kann, $\dfrac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ statt $\bar{\varepsilon}$ eingesetzt wird, d. h. ein Wert, den man aus der Annahme erhält, daß die Energie des Oszillators nur vielfache Werte von $h\nu$ haben kann.

Einen Ausweg aus diesem Widerspruch sucht man gegenwärtig in der Lichtquantentheorie zu finden, die den Energieelementen eine reelle, diskrete, atomistische Existenz verleiht. Diese Arbeiten werden in zwei Richtungen geführt. Zuerst versucht man sich ein Bild des Gleich-

gewichts zwischen der Materie und der Strahlung zu schaffen[1]), indem man entsprechende Hypothesen von der Wahrscheinlichkeit der Ein- und Ausstrahlung einführt und bemüht ist, in die Mechanik der Zusammenstöße der Lichtquanten mit den Elektronen[2]) einzudringen.

Was diesen Weg anbelangt, so führt er in den Arbeiten von Einstein und anderen zum allgemeinen Ausdruck des Verteilungsgesetzes:

$$u\,d\nu = \frac{a}{b}\,\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

wobei der Quotient a/b faktisch von der klassischen Theorie übernommen ist.

In früheren Arbeiten finden wir die Behauptung, daß die Hypothese der unabhängigen Lichtquanten zum Wienschen Gesetz führt[3]).

Der zweite Weg besteht darin, daß der Schwerpunkt auf die Lichtquanten übertragen wird, und Bose[4]) erhielt die Formel von Planck, ohne die Frage nach der Materie, mit welcher diese Lichtquanten sich im Gleichgewicht befinden, zu berühren. Uns scheint es, daß nur die Betrachtung der Lichtquanten die Wahrscheinlichkeit zur Ermittlung des Lichtquantes mit der gegebenen Schwingungszahl liefern kann, nicht aber zur Lichtquantenzahl und Energiedichte, ähnlich wie wir bei bekannter Wahrscheinlichkeit der Auffindung der Gasmoleküle von gegebener Geschwindigkeit noch nicht imstande sind, auf die Molekülzahl in diesem oder jenem Gefäß einen Schluß zu ziehen. Daher scheint es zweckmäßig, unter Aufrechterhaltung der Analogie der Lichtquanten mit dem Gase die Energiedichte aus der Gleichgewichtsbedingung des Quantengases mit der Materie abzuleiten zu suchen. Sucht man in der Frage nach den Quanten materielle Analogien, so drängt sich ein Vergleich mit der Verdampfung und der Dichte der im Raume über dem Körper gesättigten Dämpfe auf.

Dabei ist hier die Rede von einer universalen Eigenschaft, unabhängig von der Zusammensetzung zum Unterschied von der gewöhnlichen Dichte des gesättigten Dampfes, welche eine Funktion der Temperatur und der individuellen Eigenschaften der gegebenen Substanz darstellt.

Die verdampfenden Lichtquanten befinden sich im Gleichgewicht mit dem Körper, in welchem die Lichtquanten sich in gebundenem

---

[1]) Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917; Pauli, ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923; Einstein und Ehrenfest, ebenda **19**, 301, 1923; Bose, ebenda **27**, 384, 1924.

[2]) Ornstein und Burger, ZS. f. Phys. **20**, 345, 351, 1924; **21**, 358, 1924.

[3]) Krutkow, Journ. d. Russ. Phys. Ges. **1**, 1914.

[4]) ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.

„Potential"zustand befinden. Diese Zusatzbedingung zur Wahrscheinlichkeitsverteilung kann den Wert der Dichte der schwarzen Strahlung ergeben.

2. Angenommen, das Lichtquant werde durch die Schwingungszahl ν charakterisiert, seine Energie betrage $h\nu$, der Impuls werde gleich $h\nu/c$ gesetzt. Wenn man unter Benutzung dieser Werte die gewöhnliche kinetische Gastheorie auf die Lichtquanten anwendet, so bekommt man folgendes: Gemäß der kinetischen Theorie ist der Druck

$$p = \frac{c \sum N_s \frac{h\nu_s}{c}}{3V}. \qquad (1)$$

(V Volumen, c Lichtgeschwindigkeit.) Da $\sum N_s h\nu_s$ die ganze Energie des Volumens V ist, so ergibt die Gleichung (1) einen aus der klassischen Theorie gut bekannten Wert $p = u/3$, wo u die Energiedichte bedeutet. Durch Anwendung des Gasgesetzes $pV = kNT$ erhalten wir

$$\sum N_s h\nu_s = 3kNT,$$

woraus sich die mittlere Energie des Lichtquantes zu $3kT$ ergibt, d. h. zweimal größer als die mittlere Energie eines idealen einatomigen Gases[1]).

Man bekommt ein Resultat, als ob das Lichtquant sechs Freiheitsgrade habe.

Die Zuerteilung von drei Impulsen ist somit ungenügend. Die unvollständige Analogie mit idealen Gasen hat dadurch nichts Merkwürdiges, weil die Theorie der Lichtquanten für ν keine physikalische Gestalt kennt; sie nimmt ν aus der klassischen Theorie. Es ist möglich, daß in dem Lichtquant außer translatorischer auch noch rotatorische oder Schwingungsbewegung vorhanden ist, welche den Charakter von ν freilegen[2]).

Wir können folgendes annehmen: Die Wahrscheinlichkeit irgend eines durch die Impulse von Γ_x bis $\Gamma_x + d\Gamma_x$, Γ_y bis $\Gamma_y + d\Gamma_y$, Γ_z bis $\Gamma_z + d\Gamma_z$ charakterisierten Zustandes ist nicht $d\Gamma_x, d\Gamma_y, dL_z$, sondern proportional $2\,d\Gamma_x\,d\Gamma_y\,d\Gamma_z$. Das soll eine Bestätigung dessen sein, daß außer den betrachteten drei Freiheitsgraden noch drei ihnen adäquate

[1]) Die Formel von Wien gibt dasselbe Resultat:

$$\frac{\int_0^\infty \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu}{\int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu} = 3kT.$$

[2]) Busch, Phys. ZS. **15**, 457, 1914; Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **30**, 228, 1924.

vorhanden sind, welche man durch Verdopplung der elementaren Wahrscheinlichkeit in Betracht ziehen kann. Diese Zahl 2, die aus dem Unterschied des Lichtquantes und des einatomigen Gases hervorgeht, ersetzt die 2 in der klassischen Theorie, wo sie zur Berücksichtigung der Polarisation eingeführt wird.

Da das Quant die Koordinaten zwischen q_x, $q_x + dq_x$; q_y, $q_y + dq_y$; q_z, $q_z + dq_z$ hat und die Komponenten des Impulses p_x, $p_x + dp_x$; p_y, $p_y + dp_y$; p_z, $p_z + dp_z$ sind, so wird die Wahrscheinlichkeit unter Benutzung der Maxwellschen Verteilung

$$dw = 2\alpha e^{-\frac{h\nu}{kT}} dp_x\, dp_y\, dp_z\, dq_x\, dq_y\, dq_z$$

sein.

Durch Integration längs der Koordinaten über das ganze Volumen und Einführung der Polarkoordinaten bekommen wir

$$dw = \frac{8\alpha V \pi h^3 \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu}{c^3}. \tag{2}$$

α ist eine Konstante, die man aus der Gleichung

$$\int_0^\infty \frac{8\alpha V \pi h^3 \nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu}{c^3} = 1 \tag{3}$$

erhalten kann:

$$\alpha = \frac{c^3}{16 V \pi (kT)^3}. \tag{4}$$

Somit finden wir das Verteilungsgesetz nach der Schwingungszahl

$$dw = \frac{h^3 \nu^2}{2(kT)^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu. \tag{5}$$

Diese Zahl, multipliziert mit der ganzen Lichtquantenzahl, ergibt die Zahl der Lichtquanten mit der Frequenz von ν bis $\nu + d\nu$.

3. Die ganze Anzahl der Lichtquanten kann man erhalten, wenn man in Betracht zieht, daß die schwarze Strahlung eine Gleichgewichtsstrahlung ist. Wir wollen hier die Analogie zwischen der Dampfspannung über der Substanz anwenden. Es muß dabei erwähnt werden, daß Planck in einer seiner Arbeiten die Frage des Emissionsgesetzes der Verdampfung aufstellte[1]). In der allgemeinen Form wurde die statistische Mechanik beim Verdampfungsproblem von Tetrode[2]) zur Er-

[1]) Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität. Leipzig 1914.

[2]) Kon. Ak. van Wet. te Amsterdam 1915, S. 1110; siehe auch Stern, Phys. ZS. **14**, 629, 1913, und ZS. f. Elektrochem. **25**, 66, 1919.

mittlung des absoluten Wertes der Entropie und chemischen Konstanten angewandt.

Angenommen, es seien N Lichtquanten vorhanden, wovon n sich im Hohlraum im freien und n' in einem an die Materie gebundenen Zustand befinden.

Die Phase oder der mikroskopische Zustand eines solchen Systems wird durch $3N$ Koordinaten und $3N$ Impulsmomente charakterisiert. Die Wahrscheinlichkeit des Zustandes mit den Koordinaten

$$q_1, q_1 + dq_1 \dots q_{3N}, q_{3N} + dq_{3N}$$

und Impulswerten

$$p_1, p_1 + dp_1 \dots p_{3N}, p_{3N} + dp_{3N}$$

wird sein

$$dW = J e^{-\frac{E}{kT}} dp_1 dp_2 \dots dq_{3N}, \tag{6}$$

wo E die Energie des Systems ist.

Wir finden nach Tetrode die Wahrscheinlichkeit, daß von N Lichtquanten n im Hohlraum und n' an die Materie gebunden sind,

$$W' = J \int \dots \int e^{-\frac{E_1}{kT}} dp \dots dq_{3n} \int \dots \int e^{-\frac{E_2}{kT}} dp_{3n+1} \dots dq_{3N}, \tag{7}$$

wo E_1 die Energie der freien, E_2 diejenige der gebundenen Lichtquanten.

Gesetzt, die mittlere Energie zur Entfernung des Lichtquantes von der Materie sei $\bar{\varepsilon}$; das wird die Energie sein, die ein Elektron des Bohrschen Atoms erhalten muß, um auf die weitere Kreisbahn zu springen, und die es nach der Rückkehr in Form von Strahlung wiedergibt.

Der erste Teil des Integrals (7) wird dann sein

$$\int \dots \int e^{-\frac{E_1}{kT}} dp \dots dq_{3n} = e^{-\frac{n\bar{\varepsilon}}{kT}} \iiint e^{-\frac{h\nu_1}{kT}} dp_1 dp_2 dp_3 \iiint dq_1 dq_2 dq_3 \dots$$

$$\iiint \dots \iiint e^{-\frac{h\nu_n}{kT}} dp_{3n-2} dp_{3n-1} dp_{3n} \iiint dq_{3n-2} dq_{3n-1} dq_{3n}$$

$$= e^{-\frac{n\bar{\varepsilon}}{kT}} V^n \left[\int_0^\infty e^{-\frac{h\nu}{kT}} \frac{8\pi h^3 \nu^3 d\nu}{c^3} \right]^n = e^{-\frac{n\bar{\varepsilon}}{kT}} V^n \left[\frac{16\pi (kT)^3}{c^3} \right]^n. \tag{8}$$

Den zweiten Teil des Integrals kann man folgendermaßen darstellen:

$$\int \dots \int e^{-\frac{E_2}{kT}} dp_{3n+1} \dots dq_{3N} = e^{-\frac{n'\bar{\varepsilon}}{kT}} \int \dots \int dp_{3n+1} \dots dq_{3N}. \tag{9}$$

Solch eine Umbildung können wir mit Recht vornehmen, da für eine große Zahl der Veränderlichen

$$\overline{e^{-\frac{n'\varepsilon}{kT}}} = e^{-\frac{n'\bar{\varepsilon}}{kT}}$$

ist.

Betreffs des Volumenintegrals der rechten Seite von (9) kann man als allgemeingültig annehmen

$$\int \dots \int dp_{3n+1} \dots dq_{3N} = h^{3n'}. \tag{10}$$

Wenn wir (10), (9), (8) in (7) einführen, so erhalten wir

$$W' = J e^{-\frac{N\bar{\varepsilon}}{kT}} V^n \left[16\pi\left(\frac{kT}{c}\right)^3\right]^{3n} h^{n'}. \tag{11}$$

Wir multiplizieren diesen Ausdruck mit $n'!$ d. h. mit der Zahl der möglichen Permutationen der in ihren Zellen gebundenen Quanten. Da es dann ganz gleich ist, welche n Lichtquanten der Gesamtzahl N sich im freien und welche n' sich im gebundenen Zustande befinden, so bekommen wir schließlich durch Multiplikation mit $\frac{N!}{n!\,n'!}$

$$W = \frac{N!}{n!} J e^{-\frac{N\bar{\varepsilon}}{kT}} V^n \left[16\pi\left(\frac{kT}{c}\right)^3\right]^n h^{3n'}. \tag{12}$$

Für den Gleichgewichtszustand bedeutet das das Maximum und folglich

$$\delta \lg W = 0. \tag{13}$$

Da aber

$$\delta N = \delta J = \delta \bar{\varepsilon} = 0,$$

so wird

$$\delta \lg W = 0 = -\lg n + \lg V + \lg 16\pi\left(\frac{kT}{c}\right)^3 - \lg h^3 \tag{13a}$$

und

$$n = 16\pi V \frac{(kT)^3}{(ch)^3}. \tag{14}$$

Wenn wir den Ausdruck (14) mit (5) und $h\nu$ multiplizieren, so erhalten wir die Energie, die dem Spektralbereich der Schwingungszahl ν im Volumen V zukommt,

$$E d\nu = \frac{8\pi V h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu. \tag{15}$$

Wie bekannt, ist das die Formel von Wien, gültig für den optischen Teil des Spektrums und überhaupt für $h\nu \gg kT$.

4. Die Planck sche Strahlungsformel erhält man durch Kombination zweier Glieder, wovon das zweite die mittlere Energie des Oszillators darstellt. Man bekommt sie, wenn man annimmt, daß die Energie des Oszillators den Wert $nh\nu$ haben kann, wo n eine beliebige ganze Zahl ist. In der Lichtquantensprache bedeutet das, daß der Oszillator ein, zwei usw. Lichtquanten verlieren kann. Man darf folglich annehmen, daß der Ausstrahlungsprozeß nicht allein im Verlust einzelner Licht-

quanten besteht, sondern daß diese in ganzen Bündeln aus einer größeren Zahl Lichtquanten ausgeschleudert werden können. Die Idee der Lichtquanten-„Moleküle" ist nicht neu, sie wurde von Wolfke[1]), de Broglie[2]), Bothe[3]) ausgesprochen. Bezüglich des ausstrahlenden Körpers drückt diese Idee eigentlich den bekannten Planckschen Satz aus, nämlich daß die Ausstrahlung in multiplen Portionen von $h\nu$ vor sich geht.

Wenden wir unsere Betrachtung auf die Quantenaggregate an, so ändert sich der allgemeine Ausdruck unserer Formel nur unbedeutend. Zuerst müssen wir ih statt h einsetzen, wo i die Zahl der Einzellichtquanten in den gegebenen Vielfachen bedeutet. Die Wahrscheinlichkeit des $ih\nu$-Quantenzustandes wird sein

$$dw = \frac{8\alpha V\pi i^3 h^3 \nu^2}{c^3} e^{-\frac{ih\nu}{kT}} d\nu, \tag{16}$$

wo α, wie wir sehen, die frühere Bedeutung (4) beibehält.

Die Wahrscheinlichkeit, n Vielfache von i Quanten im Hohlraum und n' in der Materie aufzufinden, wird sein

$$\begin{aligned} W' &= J\int\dots\int e^{-\frac{E}{kT}} dp\dots dq_{3N} \\ &= Je^{-\frac{in\bar{\imath}}{kT}} V^n\left[\int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2 i^3 h^3}{c^3} e^{-\frac{ih\nu}{kT}} d\nu\right]^n e^{-\frac{n'i\bar{\imath}}{kT}} i^{3n'} h^{3n'} \\ &= JV^n e^{-\frac{Ni\bar{\imath}}{kT}} i^{3n'} h^{3n'}\left[16\pi\left(\frac{kT}{c}\right)^3\right]^n. \end{aligned} \tag{17}$$

Diese Zahl muß zum Unterschied vom ersten Falle nicht mit $n'!$, sondern mit $s_i^{n'} n'!$ multipliziert werden, wo s_i die Symmetriezahl ist, welche zeigt, wievielmal die Molekel bei der Drehung in eine gleichwertige Lage gebracht werden kann: dann muß noch wie früher mit $\frac{N!}{n!n'!}$ multipliziert werden. Schließlich bekommen wir

$$W = \frac{N!J}{n!} s_i^{n'} V^n e^{-\frac{Ni\bar{\imath}}{kT}} i^{3n'} h^{3n'}\left[16\pi\left(\frac{kT}{c}\right)^3\right]^n \tag{18}$$

und analog (13)

$$n_i = 16\pi V\left(\frac{kT}{ch}\right)^3 \frac{1}{i^3 s_i}. \tag{19}$$

---

[1]) Phys. ZS. **22**, 375, 1921.
[2]) Journ. de phys. **8**, 422, 1922.
[3]) ZS. f. Phys. **20**, 145, 1923; **23**, 214, 1924.

Angenommen $s_i = i$, was bei kleinen Quantenzahlen zutrifft, so bekommen wir für die Zahl der Lichtquantenvielfachen

$$n = 16\pi V\left(\frac{kT}{ch}\right)^3 \frac{1}{i^4}, \tag{20}$$

für die Gesamtzahl aller Einzellichtquanten

$$\sum i\, n_i = 16\pi V\left(\frac{kT}{ch}\right)^3 \sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{1}{i^3}. \tag{21}$$

Wir bekommen also in Integralform die Gesamtzahl der Lichtquanten, die sich aus der Planckschen Formel ergibt.

Die Lichtquantenzahl aus i Multiplen mit der Frequenz ν erhält man durch Multiplikation von (16) mit 20 und i, wobei anstatt α dessen Bedeutung aus (4) eingesetzt wird:

$$dN_{\nu_1 i} = \frac{8\pi V\nu^2 e^{-\frac{ih\nu}{kT}}}{c^3} d\nu. \tag{22}$$

Die Summe aller $dN_{\nu_1 i}$ gibt die Lichtquantenzahl mit der Frequenz ν sämtlicher i Multiplen

$$dN_\nu = \frac{8\pi V\nu^2 d\nu}{c^3} \sum_{i=1}^{i=\infty} e^{-\frac{ih\nu}{kT}} = \frac{8\pi V\nu^2 d\nu}{c^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}. \tag{23}$$

Nach Multiplikation mit $h\nu$ erhält man die volle Formel von Planck für die schwarze Strahlung

$$dE_\nu = \frac{8\pi V h\nu^3 d\nu}{c^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}. \tag{24}$$

Was die Voraussetzungen anbelangt, die zu dieser Formel (24) führen, so kann die Vorstellung der Ausstrahlung als Übergang eines entfernteren Elektrons auf die nächste Kreisbahn auch auf Elektronenringe angewandt und daher kann eine Ausstrahlung von Lichtquantenaggregaten nicht als unwahrscheinlich betrachtet werden. Auf die Frage, ob ein Licht-„Molekül" im Hohlraum als physikalisch vorhanden angenommen oder nur bildlich vorgestellt werden darf, ist einstweilen schwer zu antworten.

Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechn. Inst., Dez. 1924.

Beitrag zur Theorie des Elektrons.

Von **H. Reissner** in Berlin.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. Januar 1925.)

Auf Grund einer erweiterten Lösung der Einsteinschen Feldgleichungen der Punktladung wird eine Theorie der punktförmigen Elementarladung mit physikalisch zulässigen Singularitäten aufgestellt. Die in der Lösung zunächst noch fehlenden Bedingungen für die Integrationskonstanten werden der weiteren Lösung der im Ladungspunkt entarteten Feldgleichungen entnommen, wobei es sich als notwendig erweist, einen im ganzen Felde zwar gültigen, aber nur im Ladungspunkt einen Beitrag liefernden Zusatztensor der Energie anzunehmen. Auf diese Weise gelingt es, die Einwertigkeit der positiven und negativen Elementarladung und den grundsätzlichen Unterschied der zugehörigen Massen zahlenmäßig abzuleiten und zwar mit Hilfe dreier Konstanten, von denen die eine der Potentialwert der weiteren Umgebung ist, während für die beiden anderen Koeffizienten des zusätzlichen Energietensors im Ladungspunkt ein Zusammenhang mit den Krümmungskalaren im Unendlichen und im Ladungspunkt vermutet wird.

Die Einordnung des Elektrons und des Protons in die sonst so vollkommene Theorie der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen ist bisher nicht gelungen, weil das Verschwinden der ponderomotorischen Kraft ohne das Verschwinden der Ladungsdichte mit jenen Gleichungen nicht zu vereinbaren ist. Auch die von Mie, Hilbert, Einstein und Weyl abgeänderten Gleichungen des elektromagnetischen Feldes haben trotz der wunderbaren, die klassische Theorie erweiternden Systematik die Lösung des Problems nicht gebracht. Es scheint fast so, als ob einer Kontinuumstheorie des räumlich ausgedehnten Elektrons (und Kernes) grundsätzliche Hindernisse im Wege stehen.

Um aus dieser Schwierigkeit herauszukommen, soll in folgendem auf Grund einiger neuer Gesichtspunkte versucht werden, ohne Änderung der Maxwellschen Gleichungen die Auffassung der Elementarladung als einer Punktladung unendlich großer Dichte durchzuführen.

Bei den bisher gegebenen Berechnungen des elektrostatischen Feldes, sei es mit Vernachlässigung, sei es mit Berücksichtigung der Eigengravitation, wurde dieser für viele Untersuchungen einfachste Weg wieder verlassen, weil er zu unendlich großer Feldenergie und deshalb zu unendlich großer Masse führte.

Wenn es aber gelänge, einen Feldzustand für eine punktförmige Ladung mit endlicher Masse zu finden, dann wäre damit die bisherige Schwierigkeit der gegenseitigen Abstoßung der Ladungselemente aus der Welt geschafft und es würde die ponderomotorische Kraft in diesem

Punkte gleich Null werden, da offenbar schon aus Symmetriegründen Gleichgewicht bestehen kann, wenn die Feldstärken beiderseits des Ladungspunktes sich aufheben.

Dabei muß die Ladungsdichte und die Divergenz der Feldstärke sinngemäß in die Gesamtladung des Punktes und den Sprung der Feldstärke am Ladungspunkt übergehen.

In einer Arbeit über die Eigengravitation des elektrischen Feldes hat Verfasser das kugelsymmetrische, elektrostatische Gleichgewichtsfeld zum erstenmal behandelt und vollständig dargestellt [1]). Die später von Weyl [2]), Nordström [3]) und Jeffery [4]) unabhängig voneinander gegebenen Lösungen unterscheiden sich von der Lösung des Verfassers einerseits nur durch die Ableitung aus einem Variationsprinzip und die Wahl des Koordinatensystems, andererseits aber durch die Unterdrückung einer, wie mir jetzt scheint, sehr wesentlichen Integrationskonstante, die auf die Festsetzung hinauskommt, welche natürliche Länge man dem Kreisumfang im Mittelpunkt zuschreibt.

Für eine ganz grobe Veranschaulichung kann man sich diese zunächst paradox klingende Möglichkeit so vorstellen, daß die Maßstäbe senkrecht zum Radius sich benehmen wie die Fasern eines elastischen Körpers, aus dem man ein kugelförmiges Loch im Mittelpunkt durch äußeren Druck zum Verschwinden bringt, wodurch die Maßstabstriche am Rande der Blase so dicht zusammengehen, daß sie auch, wenn die Blase auf Null zusammenschrumpft, immer noch eine Länge angeben.

Diese Maßstabeigenschaften und die Spitze in der Potentialfläche, welche von der unendlichen Ladungsdichte bzw. der Umkehrung der Feldstärke herrührt, sind aber die einzigen Singularitäten, welche bei den Zustandsgrößen auftreten. Im Gegenteil bleiben Potential und

---

[1]) Reissner, Ann. d. Phys. **50**, 106 ff., 1916.

[2]) Weyl, ebenda **54**, 117 ff., 1917.

[3]) Nordström, Proc. Amsterdam **20**, 1236, 1918.

[4]) Jeffery, Proc. Roy. Soc. London (A.) **99**, 123 ff., 1921.

Die zuerst angeführte Arbeit des Verfassers brachte die vollständige Lösung des Problems, wurde aber offenbar von den folgenden Verfassern übersehen. Die Lösung von Weyl und auch die der folgenden Verfasser ist, soweit sie geht, identisch mit der erstangeführten, zeichnet sich aber aus durch die Ableitung aus einem Variationsprinzip statt der direkten Benutzung der Einsteinschen Feldgleichungen und durch eine übersichtlichere Schreibweise der Lösung infolge einer anderen Wahl des Koordinatensystems. Jeffery behauptet irrtümlich, daß seine mit der Weylschen übereinstimmende Lösung zu endlicher Masse führe, beachtet aber nicht, daß die Gesamtenergie des Feldes bei ihm unendlich wird. Übrigens haben auch Nordström und Jeffery die vorhergehenden Arbeiten übersehen und unabhängig übereinstimmende Ergebnisse erhalten.

Potentialgradient (Feldstärke) auch im Mittelpunkt endlich und die Koeffizienten des Linienelements unterscheiden sich von ihren Normalwerten nur um endliche Beträge.

Es entstehen in der Lösung nirgends Widersprüche aus der Annahme der Punktförmigkeit der Ladung, und diese Singularität verdient um so weniger eine Beanstandung, als sie zwanglos überleitet zu derjenigen diskreten Struktur von Raum und Zeit, der man sich im Angesicht der Quantentheorie doch einmal wird unterwerfen müssen.

Freilich ergibt zunächst die Integration weder für die Ladung, noch für die Masse derselben Anhaltspunkte, und beide bleiben zunächst beliebig wählbar, da die Bedingungen im Unendlichen für die Koeffizienten des Längenelements und die Gravitationswirkung der Ladung nicht genügen, um alle Integrationskonstanten zu bestimmen.

Man gelangt jedoch zu weiteren Bedingungen, wenn man fordert, daß die Feldgleichungen auch im Mittelpunkt selbst gültig sein sollen, und beachtet, daß dort die zweiten Ableitungen unendlich groß gegen die ersten Ableitungen der $g_{\mu\nu}$ werden und also allein zu berücksichtigen sind.

Die Rechnung liefert nun, solange im Mittelpunkt kein zusätzlicher Energietensor angenommen wird, nur eine für positive und negative Ladung gleiche, viel zu große Masse, welche ebenso wie die Ladung von der Anfangsbedingung für das Linienelement im Mittelpunkt abhängt.

Es zeigt sich damit, daß man ohne zusätzliche, unendlich konzentrierte Energiedichte im Ladungspunkt die wirklich auftretenden Ladungen und Massen nicht wiedergeben kann.

Daß in dieser Belastung des Ladungspunktes durch eine zusätzliche Energiedichte kein innerer Widerspruch liegen kann, ist dadurch begründet, daß die Einsteinschen Feldgleichungen selbst und ihre Ausartung im Ladungspunkt das einzige notwendige und hinreichende Kriterium für die mathematische Zulässigkeit des Tensoransatzes der Energie und der ponderomotorischen Kraft bilden, indem die Maxwell-Lorentzschen elektromagnetischen Gleichungen sämtlich als reine Definitionsgleichungen des Potentials, der Feldstärke, der Ladungsdichte und des Konvektionsstromes angesehen werden können und der ganze physikalische Inhalt allein in die Einsteinschen Feldgleichungen, welche auch die Gleichgewichtsbedingungen bzw. allgemein die Erhaltungssätze in sich fassen, verlegt wird.

Als solche Zusatzenergie wird in Anlehnung an die klassische Elektrizitätstheorie und, um nicht in Widerspruch zu dem Energietensor des ungeladenen Feldes zu kommen, das Produkt von Ladung und

Potentialwert im Mittelpunkt gewählt, jedoch unter der Voraussetzung, daß das Potential im Unendlichen nicht verschwindet, so daß es sich im Ladungspunkt bei entgegengesetzten Ladungen nicht nur durch das Vorzeichen, sondern auch durch den Zahlwert unterscheidet. Die Erfüllung der so nur im Ladungspunkt ergänzten Feldgleichungen erlaubt, den Wesensunterschied der Massen positiver und negativer Ladung zahlenmäßig richtig darzustellen.

Die Festsetzung, daß die Differentialgleichungen des Gravitationsfeldes im Mittelpunkt in einen Sprung der ersten Ableitungen der $g_{\mu\nu}$ und übrigens auch der Feldstärke ausarten, bedingt das Verschwinden der radialen Spannungskomponente des Zusatzenergietensors bei willkürlich bleibender tangentialer Komponente.

Für diese läßt sich eine Wahl entweder so treffen, daß die Ladung oder die Masse dem Anfangswert des Kreisumfangs proportional wird. Eine weitere Aussage gewinnt man, wenn man von dem Zusatztensor einen hydrostatischen Drucktensor abspaltet, der die Radialkomponente zu Null macht. So ergibt sich schließlich in beiden Fällen die Tatsache der entgegengesetzt gleichen Elementarladungen und ihres Zahlwertes verhältnismäßig zwanglos.

Die Entscheidung über die noch verbliebene Willkür kann nur die Weiterführung der Theorie von der Statik auf die Dynamik und die Strahlung bringen.

Es ist zu erwarten, daß sich die erstaunliche, weiter wirkende Kraft der Einsteinschen Gleichungen auch bei der Fortführung der Theorie bewähren wird.

Der quantitative Zusammenhang für die obigen Erörterungen kann wie folgt dargestellt werden:

Das ungeladene Feld und die Feldenergie.

Im kugelsymmetrischen, elektrostatischen Falle genügt zur Beschreibung in Polarkoordinaten das Linienelement

$$ds^2 = g_1 dr^2 + g_2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2) + g_4 dt^2 \text{ [1]}, \qquad (1)$$

welches im Unendlichen in das pseudoeuklidische mit

$$g_1 = -1, \quad g_2 = -r^2, \quad g_4 = 1$$

übergehen soll, womit die Zeiteinheit im Unendlichen entsprechend der gleich eingesetzten Lichtgeschwindigkeit auf $^1/_{300\,000}$ Sekunde festgelegt ist.

[1]) Im kugelsymmetrischen Falle kommt man offenbar mit einem Index der g aus.

Diese Koeffizienten des Linienelements haben bekanntlich den Einsteinschen Feldgleichungen zu genügen.

Versteht man[1]) unter $\left\{ \begin{matrix} m\,k \\ \varrho \end{matrix} \right\}$ das Christoffelsche Dreiindicessymbol zweiter Art und unter

$$R_{m\,m} = \frac{\partial}{\partial x_m} \left\{ \begin{matrix} m\,k \\ k \end{matrix} \right\} - \frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ \begin{matrix} m\,m \\ k \end{matrix} \right\} + \sum_{\varrho} \left\{ \begin{matrix} m\,k \\ \varrho \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \varrho\,m \\ k \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} m\,m \\ \varrho \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \varrho\,k \\ k \end{matrix} \right\} \qquad (2)$$

den aus dem Riemannschen Krümmungstensor vierter Stufe durch Verjüngung abgeleiteten Tensor zweiter Stufe — mit gleichen Indizes m wegen des kugelsymmetrischen Falles —, und bezeichnet man den Energietensor mit T_i^k und seinen Skalar $\sum T_i^i$ mit T, so lauten die Einsteinschen Feldgleichungen

$$R_{m\,m} = -\varkappa \left(T_{m\,m} - \frac{1}{2} g_m T \right). \qquad (3)$$

Die Komponenten des elektrostatischen Energietensors erhält man in dem allgemeinen Zusammenhang der Maxwellschen Gleichungen wie folgt. Allgemein hat man

$$T_i^k = -F_{i\alpha} F^{k\alpha} + \frac{1}{4} \delta_i^k F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta}, \qquad (4)$$

wo

$$F_{\alpha\beta} = \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x_\alpha}$$

der Sechservektor des elektromagnetischen Feldes und φ_α das Viererpotential.

Für den kugelsymmetrischen, elektrostatischen Fall bleibt nur die eine radiale Komponente des Sechservektors:

$$\mathfrak{E} = F_{14} = -\frac{d\varphi_4}{dr}$$

übrig, und der kovariante Energietensor hat die Komponenten:

$$T_{11} = -\mathfrak{E}^2 \frac{g_1}{2 g_1 g_4}, \qquad T_{22} = +\mathfrak{E}^2 \frac{g_2}{2 g_1 g_4},$$

$$T_{33} = +\mathfrak{E}^2 \frac{g_1 \sin^2 \vartheta}{2 g_1 g_4}, \qquad T_{44} = -\mathfrak{E}^2 \frac{g_4}{2 g_1 g_4},$$

während der Lauesche Skalar T des Maxwellschen Energietensors wie auch im allgemeinen Falle Null ist.

---

[1]) Für das ganze folgende Ansatzschema siehe A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie, Ann. d. Phys. 1916, auch abgedruckt in Lorentz Einstein-Minkowski, Das Relativitätsprinzip, S. 81—124.

Das Gleichgewicht des Feldes erfordert allgemein das Verschwinden des Viererstroms

$$\mathfrak{J}^k = \frac{\partial \mathfrak{F}^{ik}}{\partial x_i}$$

überall, mit Ausnahme später zu besprechender singulärer Stellen. In diesem Falle läuft diese Forderung hinaus auf das Verschwinden der Zeitkomponente desselben, d. h. der Ladungsdichte, nämlich auf:

$$\mathfrak{J}^4 = \frac{d\,\mathfrak{F}^{14}}{dr} = \frac{d}{dr}\left(F_{14}\frac{\sqrt{-g}}{g_1 g_4}\right) = 0. \tag{5}$$

Die Integration liefert mit den oben angegebenen Grenzbedingungen im Unendlichen, wenn man unter $\frac{e}{4\pi}$ die felderzeugende Ladung im Mittelpunkt im elektrostatischen Maßsystem versteht:

$$\mathfrak{E} = F_{14} = \frac{e}{4\pi}\frac{\sqrt{-g_1 g_4}}{-g_2}.$$

Da sowohl $\frac{e}{c}$ als auch $\frac{\mathfrak{E}}{c}$ von der Zeitmessung bekanntlich unabhängig sind, gilt diese Gleichung auch für die gewöhnliche Zeiteinheit der Sekunde.

Man kann, wie ich es in meiner oben zitierten Arbeit getan habe, diesen Wert von $\mathfrak{E}$ in den Energietensor einsetzen und die Feldgleichungen integrieren, nachdem man sich über die Wahl des Koordinatensystems durch eine Vorschrift über einen der Koeffizienten g_ν des Linienelements entschieden hat.

In meiner Arbeit von 1916 war die radiale Koordinate als Längenmaßstab durch die Festsetzung $g_1 = -1$, in Weyls Arbeit 1917 der Kreisumfang als Längenmaßstab durch die Festsetzung $g_2 = -r^2$ gewählt worden. Da ich behaupte, daß Weyls Lösung nur dann genügend allgemein ist, wenn man sie mit $g_2 = -(r+a)^2$ mit a als Integrationskonstante erweitert, will ich meine Lösung von 1916 in die Weylsche überführen wie folgt:

Es seien die folgenden Konstanten eingeführt, wo der Index 1 die Zeiteinheit für $c = 1$ und das Fortlassen des Index die Zeiteinheit 1 Sekunde bedeutet:

$$\left.\begin{aligned} \lambda^2 = \frac{\varkappa}{2}\left(\frac{e_1}{4\pi}\right)^2 = \frac{\varkappa}{2}\left(\frac{e}{4\pi c}\right)^2, \qquad \varkappa = 8\pi k_1 = 8\pi\frac{k}{c^2}, \\ \alpha = m k_1 = m\frac{k}{c^2}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

[1]) Deutsche Lettern bezeichnen wie üblich die Multiplikation mit $\sqrt{-g}$.

Hier ist $\varkappa$ die Konstante der Einsteinschen Feldgleichungen, k die von ihr unmittelbar abhängige gewöhnliche Gravitationskonstante und m die Masse der felderzeugenden Ladung.

Dann lautet meine Lösungsform:

$$g_1 = -1, \quad \sqrt{g_4} = \frac{d}{dr}\sqrt{-g_2} = \frac{\sqrt{(\sqrt{-g_2}-\alpha)^2+\lambda^2-\alpha^2}}{\sqrt{-g_2}},$$

$$r+\beta = \sqrt{(\sqrt{-g_2}-\alpha)^2+\lambda^2-\alpha^2} + \alpha\,\mathfrak{Ar\,Sin}\,\frac{\sqrt{-g_2}-\alpha}{\sqrt{\lambda^2-\alpha^2}},$$

wo β eine Integrationskonstante bedeutet, die man nur bestimmen kann durch die Festsetzung eines Wertes für $g_2 = g_2^0$ im Mittelpunkt $r = 0$. Im späteren Verlauf meiner Arbeit habe ich allerdings β aus der Festsetzung $g_2^0 = 0$ bestimmt, da mir damals eine andere Festsetzung zu merkwürdig erschien.

Die Weylsche Lösung dagegen läßt sich schreiben:

$$g_2 = -r^2, \qquad g_4 = 1 - \frac{2\alpha}{r} + \frac{\lambda^2}{r^2}, \qquad g_1 g_4 = -1,$$

eine Darstellung, die den Einfluß von Ladung und Masse getrennt und sehr übersichtlich zeigt, aber eine Integrationskonstante weniger enthält.

Es werde nun zwecks Überleitung der einen Form in die andere die radiale Koordinate bei Weyl mit r^w, bei Reissner mit r^r bezeichnet und entsprechend auch g_1^w, g_2^w, g_4^w und g_1^r, g_2^r, r_4^r geschrieben, ferner werde in der Weylschen Lösung überall statt r^w gesetzt $r^w + a$, dann gilt, da die Winkelkoordinate ϑ und die Zeitkoordinate t nicht transformiert werden:

$$g_2^w = g_2^r = -(r^w + a)^2,$$
$$g_4^w = g_4^r,$$

und ferner:

$$g_1^w = g_1^r\left(\frac{dr^r}{dr^w}\right)^2 = -\left(\frac{dr^r}{dr^w}\right)^2.$$

Es wird also nach der letzten Gleichung:

$$dr^r = dr^w \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2\alpha}{r^w + a} + \frac{\lambda^2}{(r^w+a)^2}}},$$

während die Einsetzung von $g_2^w = g_2^r$ in die letzte Gleichung der Lösung Reissner ergibt:

$$\sqrt{(r^w + a - \alpha)^2 + \lambda^2 - \alpha^2} + \alpha\,\mathfrak{Ar\,Sin}\,\frac{r^w + a - \alpha}{\sqrt{\lambda^2 - \alpha^2}} = r^r + \beta,$$

welche Beziehung durch Differentiation in die darüberstehende übergeht. Die zweite Gleichung schließlich wird identisch erfüllt, wenn man $g_2^r = g_2^w = -(r^w + a)^2$ in g_4^r einsetzt.

Die Lösungen sind also miteinander identisch, nur ist eben zu beachten, daß sie ohne die vorgeschlagene Ergänzung für r im allgemeinen einen verschiedenen Nullpunkt haben, wie man aus der letzten Gleichung sieht, denn setzt man dort $a = 0$ und $r^w = 0$, dann wird r^r im allgemeinen nicht Null, sondern

$$r^w = 0, \quad r^r = -\beta + \lambda - \alpha \operatorname{Ar\,Sin} \frac{\alpha}{\sqrt{\lambda^2 - \alpha^2}},$$

oder wegen der ungeheuren Kleinheit von $\frac{\alpha}{\lambda}$:

$$r^w = 0, \quad r^r = \lambda - \beta.$$

Man kann nun allerdings β so wählen, daß die Nullpunkte übereinstimmen, und so habe ich es auch in meiner Arbeit von 1916 getan, um $g_2 = 0$ für $r = 0$ zu erhalten, aber die Rücksicht auf das Endlichbleiben der Gesamtenergie und damit der Masse des Feldes zwingt gerade dazu, dies nicht zu tun, sondern entweder meine Lösung mit vorläufig unbestimmt bleibendem β zu nehmen oder in der Weylschen Lösung statt r zu schreiben $r + a$, wo a eine noch zu bestimmende Integrationskonstante. Ich ziehe das letztere wegen der Vorzüge der Weylschen Darstellung vor und will also von hier ab arbeiten mit den folgenden Koeffizienten des Linienelementes in der Zeiteinheit $^1/_{300\,000}$ Sekunde[1]):

$$g_2 = -(r + a)^2, \quad g_4 = 1 - \frac{2\alpha}{r + a} + \frac{\lambda^2}{(r + a)^2}, \quad g_1 g_4 = -1. \tag{7}$$

Obgleich die elektrostatische Gesamtenergie des Gravitationsfeldes zur Bestimmung der Masse der Ladung nicht ausreicht, ist es doch nützlich, zu zeigen, daß sie für $a = 0$ unendlich wird, aber immer endlich bleibt, wenn man a irgend einen positiven Wert zuschreibt.

---

[1]) Bei v. Laue, Relativitätstheorie II S. 237 findet sich die Erweiterung dieser Lösung für das „kosmologische" Glied βg_{ik} der Einsteinschen Feldgleichungen, nämlich:

$$g_4 = 1 - \frac{2a}{r + a} + \frac{\lambda^2}{(r + a)^2} + \frac{\beta}{3}(r + a)^2,$$

die im allgemeinen vernachlässigbar, aber für das Elektron eine Rolle zu spielen scheint.

Die Gesamtenergie W_1 des elektrostatischen Feldes berechnet sich aus der Beziehung:

$$W_1 = \int dr\, d\vartheta\, d\varphi \sqrt{-g}\, T_4^4.$$

Hierin ist

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} d\vartheta\, d\varphi \sin\vartheta = 4\pi.$$

Ferner nach dem allgemeinen Ansatz (4) des Energietensors

$$T_4^4 = -\frac{F_{14}^2}{2 g_1 g_4} = \left(\frac{e}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{2 g_2^2}.$$

Da nun $\sqrt{-g} = \sin\vartheta\, g_2 \sqrt{-g_1 g_4}$ und nach (7) $g_1 g_4 = -1$ ist, wird

$$W_1 = -\frac{e_1^2}{8\pi}\int_0^{\infty} dr\, \frac{1}{g_2} = -\frac{e_1^2}{8\pi}\,\frac{1}{r+a}\Bigg|_0^{\infty} = \frac{e_1^2}{8\pi a},$$

oder im Maßsystem Zeiteinheit gleich 1 Sekunde, da $W = W_1 c^2$,

$$W = \frac{e^2}{8\pi a}.$$

Der Ausdruck für die elektrostatische Energie stimmt mit dem Ergebnis $W = \frac{1}{2}\varphi e$ der klassischen Theorie überein, denn es ist im Mittelpunkt $\varphi = \frac{e}{4\pi a}$.

Freilich war dies in der klassischen Theorie nur die Energie des äußeren Feldes und a hatte die Bedeutung des Elektronenradius. Hier jedoch gibt es gar kein inneres Feld und a hat die Bedeutung einer Verzerrungssingularität des metrischen Feldes.

Die Entartung der Einsteinschen Feldgleichungen im Ladungspunkt.

Diese Singularität im Mittelpunkt besteht bei durchweg endlich bleibenden g_ν in einer Sprungstelle der ersten radialen Ableitungen und einer Unendlichkeitsstelle der zweiten Ableitungen der g_ν, analog einer Spitze im Mittelpunkt einer Umdrehungsfläche.

Will man auf einer solchen Singularität ein elektrostatisches Eigengravitationsfeld aufbauen, so muß man verlangen, daß es überall, auch im singulären Punkte, im Gleichgewicht ist.

Hierfür ist notwendig, aber auch hinreichend, daß die Einsteinschen Feldgleichungen, welche ja die Gleichgewichtsbedingungen vollständig in sich enthalten, auch an der Singularitätsstelle, d. h. im Mittelpunkt erfüllt sind

Allerdings ist dazu eine Festsetzung bzw. Definition erforderlich über den Einsteinschen Feldtensor R_{ik} an einer Singularitätsstelle. Es soll hier die einfachste, mögliche Festsetzung, welche mit der üblichen Behandlung der Unstetigkeitsstellen in der klassischen Theorie übereinstimmt, getroffen werden, wie folgt:

Die Einsteinschen Feldgleichungen der Gravitation lauten, wenn man die Differentiationen nach r durch einen Strich bezeichnet, explizite hingeschrieben [1])

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{g_2''}{g_2}+\frac{g_4''}{2g_4}-\frac{g_2'^2}{2g_2^2}-\frac{g_4'^2}{4g_4^2}-\frac{g_1'g_2'}{2g_1g_2}-\frac{g_1'g_4'}{2g_1g_4}=-\varkappa g_1\left[T_1^1-\frac{1}{2}T\right],\\
&\frac{g_2''}{2g_1}-1-\frac{g_1'g_2'}{4g_1^2}+\frac{g_2'g_4'}{4g_1g_4}=-\varkappa g_2\left[T_2^2-\frac{1}{2}T\right],\\
&\frac{g_4''}{2g_1}-\frac{g_1'g_4'}{4g_1^2}-\frac{g_4'^2}{4g_1g_4}+\frac{g_2'g_4'}{2g_1g_2}=-\varkappa g_4\left[T_4^4-\frac{1}{2}T\right].
\end{aligned}\right\}\quad(8)$$

Man betrachte nun zunächst statt des singulären Punktes ein unendlich kleines Gebiet vom Radius dr, in dem nach Fig. 1 zwar die $g_{\mu\nu}$ sich nur wenig ändern, dagegen die g' linear von ihrem positiven Wert

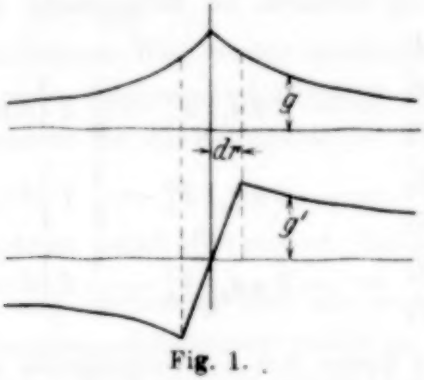


Fig. 1.

auf den entgegengesetzt gleichen negativen Wert übergehen. Dann kann man die unendlich werdenden zweiten Ableitungen durch die ersten Ableitungen ausdrücken in der Beziehung:

$$g''=\frac{g_+'-g_-'}{2dr}=\frac{g'}{dr}.$$

In Bestätigung dieser Auffassung der Singularität ergibt sich auch die Ladung im Mittelpunkt zu e entsprechend der Feldkraft

$$\mathfrak{E}=F_{14}=-\frac{e}{4\pi g_2}.$$

[1]) Reissner, l. c. S. 111.

Die Definition der Ladungsdichte lautet nämlich nach Gleichung (5)

$$\varrho\sqrt{-g} = \frac{d}{dr}\left(\mathfrak{E}\frac{\sqrt{-g}}{g_1 g_4}\right).$$

Im Mittelpunkt springt nun F_{14} auf $-F_{14}$ und zum Radius dr gehört der Sprung $2\,dr$. Es wird also im Mittelpunkt:

$$2\,\varrho\sqrt{-g}\,dr = 2\,\mathfrak{E}\frac{\sqrt{-g}}{g_1 g_4}.$$

Da nun $dr\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} d\vartheta\, d\varphi\, \varrho\sqrt{-g} = e$ und wegen $g_1 g_4 = -1$, auch $\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} d\vartheta\, d\varphi \frac{e}{4\pi g_2}\frac{\sqrt{-g}}{g_1 g_4} = e$ ist, wird die letzte Gleichung identisch erfüllt durch Annahme einer Gesamtladung e im Mittelpunkt.

In den Feldgleichungen verschwinden nach dem früher gesagten alle Glieder gegen die zweiten Ableitungen zunächst auf der linken Seite, und diese nehmen dadurch im Mittelpunkt die sehr vereinfachte Form an:

$$\left.\begin{aligned} \frac{2g_2'}{g_2} + \frac{g_4'}{g_4} &= -2\varkappa g_1\left[T_1^1 - \frac{1}{2}T\right]dr, \\ \frac{g_2'}{g_1} &= -2\varkappa g_2\left[T_2^2 - \frac{1}{2}T\right]dr, \\ \frac{g_4'}{g_1} &= -2\varkappa g_4\left[T_4^4 - \frac{1}{2}T\right]dr. \end{aligned}\right\} \qquad (8\,a)$$

Es treten also bei dieser Art der Singularität auf der rechten Seite der Feldgleichungen Tensorkomponenten auf, die, wenn sie einen Beitrag liefern sollen, in der Weise unendlich werden müssen, daß die Produkte $T\,dr$ endlich bleiben.

Die Lösung ohne zusätzlichen Energietensor.

Es läßt sich nun zunächst zeigen, daß man ohne solche Zusatzglieder des Maxwellschen Energietensors zu einem nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmenden Ergebnis gelangt.

Setzt man nämlich auch im Mittelpunkt das alleinige Bestehen des bisher aus dem Gleichgewicht des leeren Feldes abgeleiteten Energietensors von endlicher Dichte voraus, so verschwinden auch die rechten

Seiten der Feldgleichungen, und man erhält als Lösungen der Feldgleichungen im Mittelpunkt

$$g_4 = 0, \qquad g_1 = \infty, \qquad g'_4 = 0,$$

d. h. also

$$1 - \frac{2\alpha}{a} + \frac{\lambda^2}{a^2} = 0,$$

$$\alpha - \frac{\lambda^2}{a} = 0,$$

woraus sich ergibt:

$$\alpha = \frac{mk}{c^2} = a, \qquad \lambda^2 = \frac{e^2 k}{4\pi c^4} = a^2,$$

$$m = \frac{ac^2}{k} = \pm \frac{e}{\sqrt{4\pi k}}.$$

Danach würde es eine positive oder negative von dem Anfangswert a von $\sqrt{-g_3}$ abhängende Ladung und für positive und negative Ladung ein und dieselbe Masse geben, die übrigens viel zu groß wäre (Größenordnung 10^{-6} g statt 10^{-24} g).

Soll der eingeschlagene Weg weiter beschritten werden, so muß er vor allen Dingen zu einer Massenverschiedenheit der positiven und negativen Ladung und dann zu der Einwertigkeit der Elementarladung führen.

Ansatz eines punktförmigen Zusatztensors.

Dazu muß man sich zuvörderst über die grundsätzliche Möglichkeit der Deutung der Wesensverschiedenheit positiver und negativer Ladung eine Vorstellung machen. Es erscheint ausgeschlossen, den physikalischen Wesensunterschied der positiven und der negativen Ladung in einer Welt, die nicht selbst im ganzen in einer bestimmten Richtung ausgezeichnet ist, wiederzugeben, insbesondere nicht in einer Welt, die ja durchaus den kein Vorzeichen bevorzugenden Maxwellschen Gleichungen entspricht.

Dagegen muß es grundsätzlich möglich sein, daß sich in einer Umgebung mit einseitig bevorzugtem Zustand wesensverschiedene positive und negative Ladungen ausbilden.

Dieser Vorstellung entsprechend soll der Unterschied zurückgeführt werden auf das Vorzeichen des elektrostatischen Potentials im Unendlichen. Es ist dazu nötig, von der üblichen, bekanntlich nicht notwendigen Voraussetzung des Verschwindens des Potentials im Unendlichen abzugehen und

sich vorzustellen, daß sich durch einen kosmologischen Gleichgewichtszustand ein Umgebungspotential φ_∞ etwa in der Weise gebildet hat, wie es Einstein in seiner Theorie des geschlossenen Raumes für den Gleichgewichtszustand einer homogenen Massenverteilung gezeigt hat.

Soll diese Anschauung durchführbar sein, so muß sich bei der Konstantenbestimmung das Potential φ_∞ des ungestörten Feldes so groß ergeben, daß alle experimentellen Potentialänderungen dagegen verschwinden müssen.

In der Tat bringt die Einführung eines solchen mittleren Weltpotentials φ_∞ die zahlenmäßige Bestätigung des Massenunterschiedes von positiv und negativ.

Um den Tatsachen der Wirklichkeit gerecht zu werden, ist es also nötig, an dem Orte der Singularität der unendlich großen Ladungsdichte im Mittelpunkt einen Zusatztensor der Energie (und der Spannungen) anzunehmen, und zwar offenbar auch von unendlich großer Dichte.

Damit im ladungsfreien Felde die Maxwellschen Gleichungen sich nicht ändern, soll dieser Tensor nur die Ladung bzw. Ladungsdichte enthalten und ferner den Potentialwert $\varphi = \frac{e}{4\pi a} + \varphi_\infty$ als zweite Zustandsgröße eben des Ortes der Singularität.

Wir setzen dementsprechend mit einem vorläufig unbestimmten Koeffizienten ν_4:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} d\vartheta\, d\varphi\, dr\, T_4^4 \sqrt{-g} = -4\pi T_4^4 g_2 dr = 4\pi a^2 T_4^4 dr = \nu_4 \frac{\varphi e}{c^2}.$$

$$T_4^4 dr = \frac{\nu_4}{4\pi a^2} \frac{\varphi e}{c^2}.$$

Bevor für die Spannungen T_1^1 und T_2^2 ebenfalls entsprechende Ansätze gemacht werden, mögen die Feldgleichungen auf den gemischten Energietensor umgeformt und gezeigt werden, daß die radiale Komponente T_1^1 dieses Energiespannungstensors verschwinden muß, damit sich die Feldgleichungen nicht widersprechen, wonach dann übrigens eine als die Folge der beiden anderen erscheint.

Die Einführung der bekannten bei Kugelsymmetrie geltenden Transformationen

$$T_{11} = T_1^1 g_1, \qquad T_{22} = T_2^2 g_2, \qquad T_{44} = T_4^4 g_4$$

für den kugelsymmetrischen Fall ergibt die Feldgleichungen in folgender Gestalt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{2\,g_2'}{g_2}+\frac{g_4'}{g_4} &= -\varkappa g_1\,dr\,[T_1^1-2\,T_2^2-T_4^4],\\ \frac{g_2'}{g_2} &= +\varkappa g_1\,dr\,[T_1^1+T_4^4],\\ \frac{g_4'}{g_4} &= -\varkappa g_1\,dr\,[T_4^4-T_1^1-2\,T_2^2]. \end{aligned}\right\} \tag{8b}$$

Der Vergleich der beiden letzten Gleichungen mit der ersten bringt die Bedingung:

$$T_1^1=0.$$

Man hat also nur noch für T_2^2 einen Ansatz zu machen, etwa:

$$4\pi a^2\,T_2^2\,dr=\nu_2\frac{\varphi\,e}{c^2}.$$

Durch die Unbestimmtheit der Koeffizienten ist die Möglichkeit der Selbstkorrektur dieser Ansätze gegeben[1]).

Die Einsetzung in die beiden letzten voneinander unabhängigen Feldgleichungen ergibt die folgenden Bestimmungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{g_2'}{g_1 g_2} &= \frac{8\pi k}{c^2}\,T_4^4\,dr,\\ \frac{g_4'}{g_1 g_4} &= -\frac{8\pi k}{c^2}\,[T_4^4\,dr-2\,T_2^2\,dr]. \end{aligned}\right\} \tag{8c}$$

Die Einsetzung der früher angegebenen g-Werte im Mittelpunkt und der Tensorkomponenten der Energie und der Spannungen liefert

$$\left.\begin{aligned} 1-\frac{2mk}{ac^2}+\frac{e^2k}{4\pi c^4a^2} &= -\frac{k\nu_4}{ac^4}\left(\frac{e^2}{4\pi a}+e\varphi_\infty\right),\\ \frac{mk}{ac^2}-\frac{e^2k}{4\pi c^4a^2} &= +\frac{k(\nu_4-2\nu_2)}{ac^4}\left(\frac{e^2}{4\pi a}+e\varphi_\infty\right). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

---

[1]) Weder in der Mieschen noch in der Einsteinschen Elektronentheorie ist ein Verschwinden des Zusatzgliedes von T_1^1 ohne Verschwinden von T_4^4 möglich. Es läßt sich also die hier versuchte Theorie weder als eine Singularität des Mieschen noch des Einsteinschen elektrostatischen Feldes auffassen. Überdies ändert Mie die Maxwellschen Gleichungen durch eine unbestimmt gelassene Beziehung zwischen Induktion und Feldstärke ab, während hier an den Maxwellschen Gleichungen festgehalten wird. Man vergleiche z. B. die sehr übersichtliche Darstellung dieser beiden Theorien in W. Pauli, Enzyklopädie d. math. Wiss., Artikel Relativitätstheorie.

Die Weiterbehandlung dieser Gleichungen ergibt zunächst für die Ladung e die Bestimmungsgleichung:

$$\frac{e^2}{4\pi c^2 a}(1 + \nu_4 - 4\nu_2) + \frac{e\varphi_\infty}{c^2}(\nu_4 - 4\nu_2) - \frac{ac^2}{k} = 0. \qquad (10)$$

Erste Festsetzung für den Zusatztensor.

Bei beliebiger Wahl von ν_2 und ν_4 würden sich nach Gl. (10) zwei verschieden große reelle Werte von a für die eine wirklich vorhandene Elementarladung ergeben. Wenn man mit einem einzigen Wert von a rechnen will, muß man den Faktor $\nu_4 - 4\nu_2$ zu Null machen, und erhält:

$$e = \pm ac^2\sqrt{\frac{4\pi}{k}}, \qquad (10\,a)$$

also für einen gegebenen Anfangswert a, über den unten noch zu sprechen ist, zwei entgegengesetzt gleiche Ladungen $\pm e$.

Wenn man nun mit diesen Werten von ac^2 und ν_2 in die zweite der Feldgleichungen hineingeht, gewinnt man eine Bestimmungsgleichung für die Masse, nämlich:

$$m = e\left(\frac{1 + \frac{\nu_4}{2}}{\sqrt{4\pi k}} \pm \frac{\nu_4}{2}\frac{\varphi_\infty}{c^2}\right), \qquad (11)$$

wobei das obere Vorzeichen für positive, das untere für negative Ladung gilt.

Offenbar kann man es nun, durch eindeutige Wahl der noch freien Konstanten ν_4 und φ_∞, erreichen, daß die Masse die wirklich beobachteten Werte erhält, nämlich die Werte:

$$|e| = 4{,}77 \cdot 10^{-10},$$

$$\mu_- = \frac{m_-}{|e|} = 17{,}88 \cdot 10^{-19}, \qquad \mu_+ = \frac{m_+}{e} = 3{,}33 \cdot 10^{-15},$$

so daß also die Gleichungen zu erfüllen sind:

$$\left.\begin{aligned} \mu_- &= -\frac{1 + \frac{\nu_4}{2}}{\sqrt{4\pi k}} + \frac{\nu_4}{2}\frac{\varphi_\infty}{c^2}, \\ \mu_+ &= +\frac{1 + \frac{\nu_4}{2}}{\sqrt{4\pi k}} + \frac{\nu_4}{2}\frac{\varphi_\infty}{c^2}, \end{aligned}\right\} \qquad (11\,a)$$

und daraus im cm g sec-System:

$$\left.\begin{aligned} \nu_4 &= -2 + \sqrt{\pi k}\,(\mu_+ - \mu_-) = -2 + 1{,}525 \cdot 10^{-18}, \\ \varphi_\infty &= -\frac{e^2}{2}(\mu_+ + \mu_-) = 1{,}5 \cdot 10^{+6}. \end{aligned}\right| \qquad (12)$$

Trotzdem sich ν_4 von -2 nur ungeheuer wenig unterscheidet, darf man es im ersten Gliede der rechten Seite der Gleichung (11a) doch nicht genau gleich -2 setzen, wenn man den Massenunterschied zwischen m_+ und m_- herausbekommen will, wogegen es im zweiten Gliede genügt[1]).

Nach Gleichung (10a) erhält man für a den Zahlwert

$$a = \frac{|e|}{c^2\sqrt{\frac{4\pi}{k}}} = \frac{4{,}77 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}73}{9 \cdot 10^{20}\, 10^4} = 3{,}86 \cdot 10^{-35}$$

und schließlich für das Potential im Mittelpunkt

$$\varphi_0 - \varphi_\infty = \frac{e}{4\pi a} = \frac{4{,}77 \cdot 10^{-10}}{4\pi \cdot 3{,}86 \cdot 10^{-35}} = 9{,}82 \cdot 10^{23}.$$

Für das, was man früher den Elektronenradius nannte, ergibt sich also ein sehr viel kleinerer Wert als der „klassische" (10^{-13}), und zwar für positive und negative Ladung derselbe.

Das Weltpotential φ_∞ ist dasselbe, wie es eine Ladung von etwa 1 Million elektrostatischer Einheiten in einer Entfernung von 1 cm erzeugen würde, also sehr groß gegenüber experimentellen Werten, dagegen sehr klein gegen die Potentialwerte in der unmittelbaren Umgebung des Ladungspunktes.

Es ist also durch einen einfachen Ansatz des zusätzlichen Spannungs-Energietensors im Ladungspunkt gelungen, die Werte des Potentials φ im neutralen Felde und eines von 2 sehr wenig verschiedenen Zahlfaktors im Energietensor so festzulegen, daß positive und negative Masse die richtigen Werte erhalten. Dabei hat sich ferner ein gleicher absoluter Wert der positiven und negativen Ladung ergeben, der abhängt von $g_2^0 = -a^2$, d. h. von der metrischen Verzerrung im Mittelpunkt.

Verfasser hatte nun zunächst versucht, zu einer Eindeutigkeit zu gelangen durch folgenden Gedankengang: Der Koeffizient g_2 des Linien-

[1]) Die so außerordentlich geringe Abweichung des ν_4 von einem ganzzahligen Werte muß einen organischen Grund haben. Ich glaube in der Tat zeigen zu können, daß die Zufügung des kosmologischen Gliedes der Lösung (Anm. 1, S. 851), d. h. die Berücksichtigung des Krümmungskalars im Unendlichen, diese Abweichung ε ergibt.

elements, welcher den Kreisumfang mißt und den Wert $g_2 = -(r+a)^2$ hat, möge eine quantenhafte Eigenschaft besitzen, so zwar, daß $\sqrt{-g_2}$ aus kleinsten Einheiten (Quanten) a aufgebaut ist. Dann könnte g_2^0 im Mittelpunkt nur die Werte 0, a, $2a$ usw. annehmen, entsprechend Ladungen 0, $\pm e$, $\pm 2e$ usw. Da eine rationelle Begründung der Quantentheorie ohnehin zu einem in gewisser Weise quantenhaften Aufbau eines Raumzeitgitters und der zugehörigen Koeffizienten $g_{\mu\nu}$ leiten muß, schien Verfasser in einer solchen Quantenbedingung der Einheitsladung eine gewisse Berechtigung zu liegen.

Abspaltung eines Tensors hydrostatischer Art.

Gegen diesen Ausweg sprach allerdings, daß er keine rechte Anknüpfung für die Weiterführung der Theorie bot, und daß die Bedingung des Verschwindens der radialen Tensorkomponente noch gar nicht ausgenutzt war. Eine solche Nutzbarmachung der Bedingung $T_1^1 = 0$ fand sich nun nach Analogie der anderen Energietensoren der Physik in einer Abspaltung eines hydrostatischen Druckgliedes, welches die Einwertigkeit des elektrischen Elementarquantums weniger künstlich und heuristisch aussichtsreicher ergibt und ebenfalls auf die Existenz einer Elementarlänge hindeutet.

Um also die obigen Ergebnisse physikalisch anschaulicher zu machen und aus der Bedingung $T_1^1 = 0$ noch eine weitere Beziehung herauszuholen, kann man statt des früheren Ansatzes den folgenden, offenbar äquivalenten Ansatz des Energietensors im Mittelpunkt machen:

$$\nu_4 = -2 + \varepsilon, \quad 4\pi a^2 dr\, T_1^1 = -\varepsilon \frac{\varphi e}{c^2} + p = 0,$$

$$4\pi a^2 dr\, T_4^4 = -2\frac{\varphi e}{c^2} + p, \qquad T_2^2 = \frac{1}{4} T_4^4,$$

wo p eine von den Zustandsgrößen unabhängige konstante Druckgröße bedeutet (ähnlich wie die kosmologische Druckgröße der Einsteinschen Feldgleichungen), die übrigens wegen des kleinen Wertes von ε ebenfalls sehr klein gegen $\frac{\varphi e}{c^2}$ ist[1]).

[1]) Ebenso wie bei Einstein in den grundlegenden Arbeiten: „Kosmologische Betrachtungen usw." und „Spielen Gravitationsfelder beim Aufbau usw.", Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1917 und 1919, muß ein Zusammenhang dieses hier punktförmigen Drucktensors p mit dem Krümmungskalar $R\,dr$ an der singulären Stelle gefunden werden, schon deshalb, um den Energietensor nur von den Zustandsvariabeln des betrachteten Punktes abhängig zu machen und für das ganze Feld nur einen und denselben Energietensor zu formulieren.

Es wird also:
$$p = + \varepsilon \left[\frac{e^2}{4\pi a c^2} + \frac{e \varphi_\infty}{c^2} \right],$$
und wenn man die Beziehungen (10a) und (12) benutzt:
$$p = a c^2 (\mu_+ - \mu_-) \left[\sqrt{\frac{\pi}{k}} \mp (\mu_+ + \mu_-) \pi \right]. \tag{13}$$
Das zweite Glied verschwindet praktisch gegen das erste, so daß rückwärts p der folgende, nunmehr genau eindeutige Wert zugelegt werden darf:
$$p = + a c^2 \mu_+ \sqrt{\frac{\pi}{k}} = \frac{m_+}{2} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-24} \text{ g}. \tag{13a}$$
Damit ist $\sqrt{-g_2} = a$ dann nicht mehr einwertig, wie oben vorausgesetzt, sondern hat für positive und negative Ladung zwei ungeheuer wenig verschiedene Werte, nämlich:
$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{p}{c^2 (\mu_+ - \mu_-) \left[\sqrt{\frac{\pi}{k}} \mp (\mu_+ + \mu_-) \pi \right]} \\ \text{oder} \qquad a_\pm &= \frac{p}{\varepsilon \left(\frac{c^2}{k} \pm \sqrt{\frac{4\pi}{k}} \varphi_\infty \right)}. \end{aligned}\right\} \tag{13b}$$
Dementsprechend werden auch die beiden Ladungen nicht genau entgegengesetzt gleich, sondern unterscheiden sich in den Absolutwerten um etwa 10^{-18} ihres Wertes, wie man aus den Zahlwerten der Gleichungen (12) sieht. Nach Gleichung (10a) ergibt sich nämlich:
$$|e_\pm| = \frac{p \sqrt{4\pi k}}{\varepsilon \left(1 \pm \frac{\varphi_\infty}{c^2} \sqrt{4\pi k} \right)}.$$

In Gleichung (13b) treten nur die vorher schon bestimmten universellen Konstanten ε und φ_∞ auf, zu denen dann noch p als durch $g_2^0 = -a^2$ oder, was auf dasselbe hinauskommt, durch das elektrische Elementarquantum e bestimmte universelle Konstante tritt.

Damit ist im vorhergehenden erreicht worden, im Ladungspunkt einen solchen zusätzlichen, nur von den daselbst befindlichen Zustandsgrößen des Potentials und der Ladung abhängigen Energietensor anzugeben, daß der Massenunterschied der positiven und negativen Ladung und die

Einwertigkeit des elektrischen Elementarquants grundsätzlich und zahlenmäßig gewonnen werden. Für diese vier Größenbeziehungen ist die Einführung von drei universellen Konstanten notwendig, deren Zahlenwerte bestimmt werden.

Zweite Festsetzung für den Zusatztensor.

Allerdings ist der Ansatz des Energietensors nicht zwangläufig. Insbesondere war die Wahl für $T_2^2 = \frac{1}{4} T_4^4$ willkürlich so getroffen worden, daß das elektrische Elementarquantum $\pm e$ sich proportional einer Grundlänge (Längenquantum) $a = \sqrt{-g_2^0}$ ergab. Nachdem sich nun aber gezeigt hat, daß diese Grundlänge a nicht streng einwertig ist (allerdings nur um 10^{-18} ihres Wertes veränderlich), ist es wohl angebracht, auch eine zweite Möglichkeit des Energieansatzes zu behandeln, bei der $\sqrt{-g_2^0}$ nicht als unveränderliche Grundstrecke, sondern eine andere Länge als solche auftritt. Dieser zweite mögliche Ansatz ist insofern naheliegend, als er die Ringspannung T_2^2 ebenso wie die Radialspannung T_1^1 als verschwindend voraussetzt. Letzteres ist notwendig, ersteres nur plausibel. Dadurch entspricht der resultierende Tensor einer Energiedichte ohne Spannungen, was jedenfalls den Vorzug der Einfachheit hat.

Daß mit diesem Ansatz dasselbe erreicht werden kann wie mit dem früheren, kann man wie folgt zeigen:

Die Feldgleichungen (9) im Mittelpunkt erhalten mit $\nu_2 = 0$ die Form:

$$\left.\begin{aligned} 1 - \frac{2mk}{ac^2} + \frac{e^2 k}{4\pi c^4 a^2} &= -\frac{k\nu_4}{ac^2}\frac{\varphi e}{c^2}, \\ \frac{mk}{ac^2} - \frac{e^2 k}{4\pi c^4 a^2} &= +\frac{k\nu^4}{ac^2}\frac{\varphi e}{c^2}. \end{aligned}\right\} \tag{9a}$$

Durch Addition ergibt sich:

$$\frac{mk}{ac^2} = 1, \tag{10b}$$

so daß also mit dem starken Massenunterschied der beiden Ladungen auch ein gleich starker Unterschied der Grundlängen a, die man früher als Elektronen- bzw. Protonenradien auffaßte, verknüpft ist, jedoch so, daß der großen Masse auch die größere Länge a entspricht, also umgekehrt wie in der „klassischen" Theorie.

Die Einsetzung von (10 b) in eine der Gleichungen (9 a) liefert, wenn man wieder mit μ_+ bzw. μ_-, allgemein mit μ, das Verhältnis von Masse und Ladung bezeichnet:

$$\mu^2 - \mu \nu_4 \frac{\varphi_\infty}{c^2} - \frac{1 + \nu_4}{4\pi k} = 0,$$

und daraus, wenn man für μ_- den Absolutwert nimmt:

$$\mu_+ = \sqrt{\nu_4^2 \frac{\varphi_\infty^2}{4c^4} + \frac{1 + \nu_4}{4\pi k}} \pm \nu_4 \frac{\varphi_\infty}{2c^2}.$$

Offenbar können auch hier die beiden Zahlengrößen ν_4 und φ_∞ so bestimmt werden, daß die beiden Massenladungsverhältnisse des Elektrons und des Protons mit ihren Beobachtungswerten auftreten, nämlich also:

$$\nu_4 \frac{\varphi_\infty}{c^2} = \mu_+ - \mu_-,$$

$$\nu_4 = -1 + 4\pi k \mu_+ \mu_- = -1 + 5 \cdot 10^{-39},$$

demnach von -1 nur um $5 \cdot 10^{-39}$ verschieden[1])!

Für das Weltpotential ergibt sich daraus genügend genau:

$$\varphi_\infty = -c^2(\mu_+ - \mu_-) = -2{,}95 \cdot 10^{+6}.$$

Auf diese Weise sind auch hier die Massenladungsverhältnisse aus der Einbettung der Ladung in das Umgebungspotential φ_∞ richtig herausgekommen.

Die Ladungen und Massen selbst sollen nun wieder aus der Bedingung $T = 0$ der verschwindenden Radialspannung gewonnen werden, wie folgt:

Es werde mit $\varepsilon = 4\pi k \mu_+ \mu_-$

$$4\pi a^2 dr\, T_1^1 = -\varepsilon \frac{\varphi e}{c^2} + p, \qquad 4\pi a^2 dr\, T_4^4 = -\frac{\varphi e}{c^2} + p,$$

was offenbar für T_4^4 den eben benutzten Ansatz liefert[2]).

Macht man hierin den Druck p von einer universellen Konstante δ und dem Wert a von $\sqrt{-g_2}$ im Ladungspunkt abhängig in der Form:

$$p = \frac{\delta}{a},$$

so gewinnt man auf Grund der Gleichung (10 b):

$$\frac{\delta c^2}{mk} = +\varepsilon \frac{e^2}{4\pi m k} + \varepsilon \frac{\varphi_\infty e}{c^2}$$

oder

$$e_\pm^2 = \frac{\delta}{\varepsilon} \frac{4\pi c^2}{1 \pm 4\pi k \frac{\varphi_\infty}{c^2} \mu_\pm}.$$

[1]) Siehe Anm. S. 859.
[2]) Siehe Anm. S. 860.

Es entsteht demnach auf diese Weise streng genommen, für jedes Vorzeichen je eine Elementarladung von nicht genau gleichem absoluten Wert. Sieht man jedoch näher zu, so erkennt man, daß das zweite Glied des Nenners $4\pi k \frac{\varphi_\infty}{c^2} \mu$ gegen das erste 1 verschwindend klein ist nämlich etwa 10^{-37} gegen 1, so daß überwältigend weit innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler beide Ladungen gleich werden, und zwar:

$$e_\pm = c \sqrt{4\pi \frac{\delta}{\varepsilon}}; \tag{14}$$

oder umgekehrt kann die universelle Konstante δ aus dem beobachteten Zahlwert der Elementarladung und der oben ermittelten Größe von ε abgeleitet werden.

Auch hier ist die Einwertigkeit des elektrischen Elementarquants mit der Existenz einer universellen Elementarstrecke verknüpft, denn die universelle Konstante δ läßt sich auch, indem man in Gleichung (14) den Wert von ε einsetzt und (10b) berücksichtigt, schreiben

$$\delta = \frac{k}{2} m_+ m_- = \frac{c^4}{2k} a_+ a_- = 1{,}83 \cdot 10^{-51},$$

$a_+ a_-$ kann hier als Quadrat einer Elementarstrecke von der Größenordnung 10^{-51} angesehen werden.

Mit diesen Ergebnissen ist ein gewisser Abschluß erzielt, der sich etwa wie folgt darstellt:

Es läßt sich eine den Maxwellschen elektromagnetischen Gleichungen und den Einsteinschen Feldgleichungen entsprechende Lösung für eine punktförmige Ladung angeben, welche endliche Feldenergie besitzt und deren Singularität nur besteht in einer Unstetigkeit der ersten Ableitungen des Potentials und der Koeffizienten $g_{\mu\nu}$ des Linienelements und ferner darin, daß der natürlich gemessene Kreisumfang sich nicht auf Null zusammenzieht. Ladung und Masse bleiben jedoch so lange willkürlich, als man über das Gleichgewicht im singulären Ladungspunkte selbst keine Aussage macht.

Diese fehlende Aussage wird nun gefunden in der Gültigkeit der Einsteinschen Feldgleichungen auch an der singulären metrischen Verzerrungsstelle im Ladungspunkt, wobei nur die Glieder mit zweiten Ableitungen der $g_{\mu\nu}$ einen Beitrag liefern.

Mit unverändertem Maxwellschen Energietensor, der wegen seiner endlichen Dichte am Ladungspunkt keinen Beitrag liefert, ergeben sich jedoch falsche Werte der Ladung und Masse. Es ist also nötig, wie in den Theorien von Mie und Einstein, an denjenigen Stellen des Feldes, wo sich Ladung befindet, ein die Ladung als Faktor enthaltendes Zusatzglied des Energietensors anzunehmen, und zwar wegen der Punktförmigkeit der Ladung von unendlicher Dichte.

Für die Zulässigkeit der besonderen Wahl eines solchen Zusatzgliedes ist allein maßgebend die Erfüllung der Einsteinschen Feldgleichungen, die alle Erhaltungssätze, also auch die Gleichgewichtsbedingungen in sich fassen, während die Maxwell-Lorentzschen elektromagnetischen Gleichungen als reine Definitionsgleichungen der Zustandsgrößen aufgefaßt werden können. Um den Massenunterschied von Elektron und Proton zu erhalten wird als Zusatztensor ein Ausdruck proportional dem Potential und der Ladung eingeführt, aber das Potential im Unendlichen nicht zu Null angenommen, sondern ihm ein Wert mit bestimmtem Vorzeichen zugewiesen.

Zwei etwas verschiedene, miteinander verwandte Ansätze für den Energietensor mit im ganzen drei universellen Konstanten ergeben als Lösung der Feldgleichungen zahlenmäßig die richtigen, entgegengesetzt gleichen Werte der Ladungen und die verschiedenen Werte der Massen.

Die Theorie führt keine Feldstärke und kein Linienelement innerhalb des Elektrons oder Protons ein und entspricht insofern der von Pauli am Schluß seines Enzyklopädiereferats über Relativitätstheorie aufgestellten Forderung, keine Größen einzuführen, die grundsätzlich nicht meßbar sind. Sie erfüllt ferner die ebenfalls des öfteren aufgestellte Forderung, die elementare Tatsache der Elementarladungen auch mathematisch elementarer darzustellen, was bei einer Kontinuumtheorie, auch wenn sie sich noch als durchführbar erweisen sollte, nicht zu erreichen wäre. Die Theorie enthält allerdings in der Wahl des Energietensors noch eine gewisse Willkür und bedarf einer mehr organischen Einordnung der eingeführten Konstanten. Es muß versucht werden, eine Verknüpfung dieser Konstanten mit den Krümmungskalaren im Unendlichen und im Ladungspunkt zu finden und durch Berechnung des Feldes des beschleunigten Elektrons die heuristische Kraft des Einsteinschen Gravitationstensors ganz allgemein für seine singulären Stellen auszunutzen, d. h. durch den Anschluß an die Tatsachen der Strahlung jene Willkür weiter einzuschränken.

Zur Theorie des Strahlungsgleichgewichts.

Von **L. Strum** in Kiew (Rußland).

(Eingegangen am 10. Februar 1925.)

Eine neue Ableitung des Ausdrucks für die Wahrscheinlichkeit eines elementaren Strahlungsumwandlungsprozesses und eine neue Form dieses Ausdrucks.

1. In den Abhandlungen von W. Pauli jr.[1]) und A. Einstein und P. Ehrenfest[2]), die in dieser Zeitschrift erschienen sind, ist eine Formel abgeleitet, welche die Wahrscheinlichkeit für die Umwandlung eines Quants von der Frequenz ν in ein anderes Quant von der Frequenz ν_1 im Zeitintervall dt wiedergibt. Die Formel lautet:

$$dW = b\varrho\,(a_1 + b_1\varrho_1)dt, \tag{1}$$

wo b die Wahrscheinlichkeit für die Absorption (positive oder negative) eines Quants $h\nu$, ϱ die entsprechende Strahlungsdichte, a und b die Wahrscheinlichkeiten für die spontane Emission bzw. Absorption eines Quants $h\nu_1$, ϱ_1 die entsprechende Strahlungsdichte bezeichnen.

Diese Formel kann auch auf Grund folgender allgemeiner Überlegungen abgeleitet werden.

Nehmen wir an, daß die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Quants $h\nu$ eine Funktion $F(\varrho)$ der Strahlungsdichte ϱ ist. Es soll die Funktion in eine Reihe nach den Potenzen von ϱ zerlegt werden. Wenn wir uns auf die beiden ersten Glieder der Reihe beschränken, so können wir schreiben:

$$F(\varrho) = A + B\varrho, \tag{2}$$

wo die Koeffizienten A und B unabhängig von ϱ sind.

In gleicher Weise läßt sich die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Quants $h\nu$ durch die Formel

$$f(\varrho) = a + b\varrho \tag{3}$$

ausdrücken.

Analoge Formeln für das Quant $h\nu_1$ sind:

$$F_1(\varrho_1) = A_1 + B_1\varrho_1, \tag{4}$$

$$f_1(\varrho_1) = a_1 + b_1\varrho_1. \tag{5}$$

Die Bedingung des thermischen Gleichgewichts ergibt:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}}(A + B\varrho)(a_1 + b_1\varrho_1) = e^{\frac{h\nu_1}{kT}}(A_1 + B_1\varrho_1)(a + b\varrho), \tag{6}$$

---

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923.

[2]) A. Einstein und P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **19**, 301, 1923.

und daraus

$$\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}(A+B\varrho)}{a+b\varrho} = \frac{e^{\frac{h\nu_1}{kT}}(A_1+B_1\varrho_1)}{a_1+b_1\varrho_1}, \tag{7}$$

oder

$$\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}(A+B\varrho)}{a+b\varrho} = C, \tag{8}$$

wo C eine Konstante ist.

Daraus ergibt sich

$$\varrho = \frac{\frac{a}{b} - \frac{A}{Cb}e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\frac{B}{Cb}e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{9}$$

Die letzte Formel wird mit der Planckschen identisch, wenn man annimmt, daß

$$\frac{a}{b} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}, \tag{10}$$

$$A = 0, \tag{11}$$

$$\frac{B}{Cb} = 1 \tag{12}$$

oder

$$\frac{B}{b} = \text{const.} \tag{12a}$$

Wenn $C = 1$, ist $b = B$, wie in der Einsteinschen Formel.

Die Gleichung (2) bedeutet, daß

$$F(0) = 0, \tag{13}$$

was physikalisch ganz einleuchtend ist.

2. Die durch Formel (1) gegebene Beziehung kann auch in folgender symmetrischer Form ausgedrückt werden.

Setzen wir in (1) ein

$$b = \frac{a}{\alpha\nu^3}, \tag{14}$$

$$b_1 = \frac{a_1}{\alpha\nu_1^3}, \tag{14a}$$

gemäß Formel (10) [Formel (9) der Abhandlung von Einstein und Ehrenfest], und

$$\varrho = \frac{\alpha\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{15}$$

$$\varrho_1 = \frac{\alpha\nu_1^3}{e^{\frac{h\nu_1}{kT}} - 1}, \tag{15a}$$

gemäß der Planckschen Formel, so bekommen wir

$$dW = \frac{a a_1 e^{\frac{h\nu_1}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)\left(e^{\frac{h\nu_1}{kT}}-1\right)} dt, \tag{16}$$

wo dW nur von den Wahrscheinlichkeiten für die Emission und von den Frequenzen beider Strahlungsgattungen abhängt.

Analog,

$$dW_1 = \frac{a a_1 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)\left(e^{\frac{h\nu_1}{kT}}-1\right)} dt. \tag{16a}$$

Da

$$\frac{n}{n_1} = \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu_1}{kT}}}, \tag{17}^{1})$$

wo n und n_1 die Zahlen der Molekeln bezeichnen, welche sich an den beiden gegenseitig inversen Elementarprozessen beteiligen, so bekommt die Gleichgewichtsbedingung

$$n\,dW = n_1\,dW_1, \tag{18}$$

wegen (16), (16a) und (17), eine einleuchtende Form.

Kiew, Polytechn. Institut, Forschungskatheder d. Physik, Dez. 1924.

---

[1]) Es sei im Anschluß an das Angeführte auf die anscheinend durch ein Versehen in der Abhandlung von Einstein und Ehrenfest irrtümlich geschriebene Formel (13) der Abhandlung und beide Formeln am Ende der Seite 305 hingewiesen. Denn wenn man die letzten rechnerisch auswertet, so ergibt sich die Plancksche Formel nicht.

Die Formel (13) muß zufolge der Formel (12) so geschrieben werden:

$$\frac{n'}{n} = \frac{\sum h\nu' - \sum h\nu}{kT}.$$

Dann erhält man aus der Bedingung für das Strahlungsgleichgewicht

$$\frac{b\varrho}{a+b\varrho} e^{\frac{h\nu}{kT}} = f,$$

statt

$$\frac{b\varrho}{a+b\varrho} e^{-\frac{h\nu}{kT}} = f.$$

(Die unteren Indizes sind weggelassen.) Aus der vorletzten Formel ergibt sich die Plancksche Formel, wenn man $f = 1$ und $\frac{a}{b} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$ setzt.

Über eine mögliche Struktur der Halogenwasserstoffe.

Von **Felix Joachim v. Wiśniewski** in Łazin (Polen).

(Eingegangen am 10. Februar 1925.)

Es wird versucht, Modelle der Halogenwasserstoffe zu bilden, deren Trägheitsmomente gleich den aus den Rotationsschwingungsspektren berechneten, und deren Ionisationspotentiale gleich den von P. Knipping gefundenen sind.

Die Ionisationspotentiale W der Halogenwasserstoffe sind durch P. Knipping[1]) bestimmt und sehr nahe gleich dem Ionisationspotential W_H des Wasserstoffatoms gefunden.

Die ermittelten Zahlen sind:

$$W_{HJ} = 12{,}7 \text{ Volt}; \quad W_{HBr} = 13{,}1 \text{ Volt}; \quad W_{HCl} = 13{,}7 \text{ Volt}.$$

Andererseits sind die Trägheitsmomente J der Halogenwasserstoffe aus dem sichtbaren Rotationsschwingungsspektrum von A. Kratzer[2]) berechnet und gefunden:

$$J_{HBr} = 3{,}26 \cdot 10^{-40}; \quad J_{HCl} = 2{,}59 \cdot 10^{-40}; \quad J_{HF} = 1{,}33 \cdot 10^{-40}.$$

Es liegt die Frage nach der möglichen Struktur der Molekel der Halogenwasserstoffe nahe, welche die obengenannten Trägheitsmomente und Ionisationspotentiale haben.

Da die Struktur der Molekel sehr eng mit der Deutung der Ionisationsenergie verbunden ist, so können wir, Knipping folgend, als Bausteine der Molekel von Halogenwasserstoffen ein positives und ein negatives Ion annehmen, weil durch Ionisierung nach Knipping die Molekel in zwei verschieden geladene Ionen zerlegt werden soll.

Da aber zwei verschieden geladene Ionen nur dann nicht zusammenstürzen, wenn sie sich um ihren gemeinsamen Schwerpunkt in Bewegung befinden, so müssen wir, den Anschauungen Knippings gemäß, annehmen, daß das Problem der Halogenwasserstoffe sich auf das Zweikörperproblem reduziert.

---

[1]) P. Knipping, ZS. f. Phys. **7**, 328, 1921; Roth-Scheel, Konst. d. Atomphysik.

[2]) A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920; Roth-Scheel, Konst. d. Atomphysik.

Wenn man also den Abstand der beiden Ionen gleich r setzt, so haben wir für die Ausdrücke der Ionisationsenergie W und des Trägheitsmomentes J:

$$W = \frac{1}{2}\frac{e^2}{r}, \tag{a}$$

$$J = \frac{M}{M+1} \cdot m_H \cdot \mu \cdot r^2, \tag{b}$$

wo M das Atomgewicht des Halogens, 1 das Atomgewicht des Wasserstoffs und $(m_H \cdot \mu)$ die Masse des Wasserstoffions (μ Masse des Elektrons, $m_H = 1850$) bezeichnen.

Aus (a) und (b) erhalten wir:

$$W^2 \cdot J = \frac{1}{4}\frac{M}{M+1} \cdot m_H \cdot \mu \cdot e^4,$$

da aber M groß gegen 1 ist, so folgt, daß

$$W^2 \cdot J = \frac{m_H \cdot \mu \cdot e^4}{4}.$$

Durch Einsetzen der numerischen Werte von m_H, μ, e finden wir:

$$W^2 = \frac{2{,}38 \cdot 10^{-62}}{J}. \tag{c}$$

Im Falle des Chlorwasserstoffs $J_{HCl} = 2{,}59 \cdot 10^{-40}$ und des Bromwasserstoffs $J_{HBr} = 3{,}26 \cdot 10^{-40}$ erhalten wir für W_{HCl} und W_{HBr} aus (c):

$$W_{HCl} = 0{,}95 \cdot 10^{-11}\,\text{erg}, \qquad W_{HBr} = 0{,}85 \cdot 10^{-11}\,\text{erg}\,[1]),$$

statt eines Wertes, der nahe von $2{,}15 \cdot 10^{-11}$ erg liegt. Die berechneten Werte sind also viel zu klein.

Es folgt daraus, daß die hier betrachtete Struktur nicht die berechneten Werte von W und J ergibt, und daß die positiven Wasserstoffionen und negativen Halogenionen nicht als Bausteine der Molekel von Halogenwasserstoffen angesehen werden können[2]).

---

[1]) In Volt $W_{HCl} = 6$ Volt, $W_{HBr} = 5{,}35$ Volt.

[2]) Wird durch Ionisation die Molekel nicht nur in ein positives Wasserstoffion und ein negatives Halogenion gespalten, sondern auch dem Halogenion das Elektron genommen, so mußte man zu der oben berechneten Ionisationsenergie die Elektronenaffinität addieren. Da die letztere für Chlor 4,26 Volt und für Brom 2,96 Volt beträgt, so würde die Ionisationsenergie $E'_{HCl} = 10{,}26$ Volt, $E'_{HBr} = 8{,}31$ Volt, d. h. zu klein sein.

Im folgenden werde ich zeigen, daß man mit den oben bestimmten Ionisationspotentialen und Trägheitsmomenten Übereinstimmung erhält, wenn man annimmt:

1. Daß die Bausteine der Halogenwasserstoffe Elektronen und positive Halogen- und Wasserstoffionen sind, in welche sich diese Molekeln bei Ionisation zerlegen.

2. Daß die Molekel der Halogenwasserstoffe aus zwei Elektronen, einem positiven Halogenion und einem positiven Wasserstoffion, nach dem Modell einer zweiatomigen Wasserstoffmolekel (Bohr, Debye) gebaut ist.

Ist $-e$ die Ladung eines Elektrons und $+e$ die Ladung jedes der beiden Ionen, so haben wir für die Intensität des elektrischen Feldes in der Entfernung r:

1. vom Elektron $-\frac{e}{r^2}$,

2. vom Wasserstoffion $+\frac{e}{r^2}$.

Für die Intensität des Feldes eines Halogenions haben wir wegen seiner komplexen Struktur im Mittel in der Entfernung r vom Ion:

$$\frac{e}{r^2} + \frac{3 . a e}{r^4},$$

wo a eine Konstante bedeutet, die von der Struktur des Halogenions abhängt.

Wenn das Halogenion aus einem Kerne und mehreren konzentrischen Elektronenringen aufgebaut ist, so haben wir für a den Ausdruck:

$$a = \tfrac{1}{2} \sum_k p_k . c_k^2 [3 \overline{\cos^2 \bar{\omega}_k} - 1],$$

wo p_k die Zahl der Elektronen auf dem Ringe k und c_k den Radius des Ringes k, $\bar{\omega}_k$ einen Winkel zwischen r und einem der Radien k bezeichnen.

In diesem Modell sollen die beiden positiven Ionen die Achse der Molekel bilden und in Ruhe sein, während die beiden Elektronen diametral zueinander in einer Ebene kreisen, welche gegen die Achse normal ist und sich im Abstande $l + \delta l$ vom Halogenion und im Abstande $l - \delta l$ vom Wasserstoffion befindet.

Der Abstand der beiden Ionen soll also gleich $2l$ gesetzt werden.

Die Elektronen sollen sich auf einem Kreise befinden, dessen Zentrum auf der Achse liegt und dessen Radius gleich r ist.

Die Kräfte, welche zwischen den Bausteinen der Molekel wirken, sind folgende:

1. Zwischen den Ionen: $\frac{e^2}{4l^2} + \frac{3ae^2}{16l^4}$;

2. zwischen den Elektronen: $\frac{e^2}{4r^2}$;

3. zwischen dem Halogenion und Elektron:

$$\frac{e^2}{[(l+\delta l)^2+r^2]} + \frac{3ae^2}{[(l+\delta l)^2+r^2]^2},$$

4. zwischen dem Wasserstoffion und Elektron: $\frac{e^2}{[(l-\delta l)^2+r^2]}$.

Da die beiden positiven Ionen in Ruhe sind, so muß die resultierende Kraft, welche auf diese Ionen wirkt, gleich Null sein.

Durch Nullsetzen der resultierenden Kraft, welche:

1. auf das Halogenion wirkt, erhalten wir

$$\frac{e^2}{4l^2} + \frac{3ae^2}{16l^4} - \frac{2e^2(l+\delta l)}{[(l+\delta l)^2+r^2]^{3/2}} - \frac{6ae^2(l+\delta l)}{[(l+\delta l)^2+r^2]^{5/2}} = 0; \qquad \text{(d)}$$

2. auf das Wasserstoffion wirkt:

$$\frac{e^2}{4l^2} + \frac{3ae^2}{16l^4} - \frac{2e^2(l-\delta l)}{[(l-\delta l)^2+r^2]^{3/2}} = 0. \qquad \text{(e)}$$

Ist δl klein gegen l, so haben wir die genäherte Relation:

$$\frac{l+\delta l}{[(l\pm\delta l)^2+r^2]^{n/2}} = \frac{l}{[l^2+r^2]^{n/2}} \pm \frac{\delta l}{[l^2+r^2]^{n/2}} + n\cdot\frac{l^2.\delta l}{[l^2+r^2]^{n+2/2}}.$$

Durch Anwendung dieser Formel erhalten wir aus (d) und (e):

$$\frac{e^2}{4l^2} + \frac{3ae^2}{16l^4} - \frac{2e^2 l}{[l^2+r^2]^{3/2}} - \frac{2e^2.\delta l}{[l^2+r^2]^{3/2}} + \frac{6e^2 l^2\delta l}{[l^2+r^2]^{5/2}} - \frac{6ae^2 l}{[l^2+r^2]^{5/2}} = 0, \qquad \text{(f)}$$

$$\frac{e^2}{4l^2} + \frac{3ae^2}{16l^2} - \frac{2e^2 l}{[l^2+r^2]^{3/2}} + \frac{2e^2\delta l}{[l^2+r^2]^{3/2}} - \frac{6e^2 l^2\delta l}{[l^2+r^2]^{5/2}} = 0, \qquad \text{(f')}$$

wo a von derselben Ordnung ist wie $l\delta l$. Aus (f) und (f') folgt:

$$\frac{2\delta l}{[l^2+r^2]^{3/2}} - \frac{6l^2.\delta l}{[l^2+r^2]^{5/2}} + \frac{3al}{[l^2+r^2]^{5/2}} = 0. \qquad \text{(g)}$$

Aus (g) und (f') erhalten wir:

$$\frac{1}{4l^2} + \frac{5a}{16l^4} = \frac{2l}{[l^2+r^2]^{3/2}} + \frac{3.a.l}{[l^2+r^2]^{5/2}}. \qquad \text{(g')}$$

Wir setzen jetzt:

$$l^2 + r^2 = \lambda^2; \qquad l = \alpha.\lambda \qquad (\beta)$$

und führen dies in (g') ein.

Nach einigen kleinen Umformungen erhalten wir:

$$4\alpha^2 . \lambda^2 + 3 . a = 32\alpha^5 . \lambda^2 + 48 a . \alpha^5. \qquad (g'')$$

Für $a = 0$ haben wir $\alpha = \frac{1}{2}$. Setzen wir jetzt für $a \neq 0$:

$$\alpha = \tfrac{1}{2} + \varepsilon,$$

wo ε klein im Verhältnis zu $\frac{1}{2}$ ist und führen diesen Wert von α in (g'') ein, so folgt, wenn wir höhere Potenzen von ε als die erste vernachlässigen, aus (g'') der Wert für ε:

$$\varepsilon = \frac{a}{4}\frac{1}{\lambda^2}, \qquad (\alpha)$$

und für α haben wir dann:

$$\alpha = \frac{1}{2} + \frac{a}{4}\frac{1}{\lambda^2}. \qquad (\alpha')$$

Die Relationen (β) und (α') führen zu folgenden angenäherten Ausdrücken von l und λ als Funktionen von r:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{1}{r}\left(1 - \frac{1}{8}\frac{a}{r^2}\right); \quad \frac{1}{l} = \frac{\sqrt{3}}{r}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{a}{r^2}\right). \qquad (\gamma)$$

Da bei der Kreisbewegung die resultierende Kraft, welche auf ein kreisendes Elektron wirkt, gleich der Zentrifugalkraft des Elektrons sein muß, so erhalten wir durch Gleichsetzen beider Ausdrücke:

$$\mu\frac{v^2}{r} = -\frac{e^2}{4r^2} + \frac{e^2 . r}{[(l-\delta l)^2 + r^2]^{3/2}} + \frac{e^2 . r}{[(l+\delta l)^2 + r^2]^{3/2}} + \frac{3 . a . e^2 . r}{[(l+\delta l)^2 + r^2]^{5/2}}, \qquad (\delta)$$

wo v die Geschwindigkeit des Elektrons ist, und $\mu\frac{v^2}{r}$ seine Zentrifugalkraft bezeichnet.

Angenähert haben wir:

$$\frac{1}{[(l \pm \delta l)^2 + r^2]^{n/2}} = \frac{1}{[l^2 + r^2]^{n/2}} \mp n \cdot \frac{l}{[l^2 + r^2]^{n+2/2}} \cdot \delta l. \qquad (\bar{\omega})$$

Durch Anwendung dieser Formel erhalten wir aus (δ)

$$m\frac{v^2}{r} = -\frac{e^2}{4r^2} + \frac{2e^2 r}{\lambda^3} + \frac{3ae^2 r}{\lambda^5},$$

woraus bei Berücksichtigung von (γ):

$$\mu\frac{v^2}{r} = \frac{3\sqrt{3}-1}{4}\frac{e}{r^2} + \frac{9 . \sqrt{3}}{16} \cdot \frac{ae^2}{r^4},$$

und für die kinetische Energie beider Elektronen:

$$\mu v^2 = \frac{3\sqrt{3}-1}{4}\frac{e^2}{r} + \frac{9.\sqrt{3}}{16}\cdot\frac{ae^2}{r^3} \qquad (\delta')$$

folgt. Die potentielle Energie H dieser Molekel ist:

$$H = \frac{e^2}{2l} + \frac{ae^2}{8l^3} + \frac{e^2}{2r} - \frac{2e^2}{[(l+\delta l)^2+r^2]^{1/2}} - \frac{2ae^2}{[(l+\delta l)^2+r^2]^{3/2}} - \frac{2e^2}{[(l-\delta l)^2+r^2]^{1/2}}.$$

Durch Berücksichtigung von $(\bar{\omega})$ und (f) erhalten wir:

$$H = -\frac{(3\sqrt{3}-1)}{2}\cdot\frac{e^2}{r} - \frac{3\sqrt{3}}{8}\frac{ae^2}{r^3}. \qquad (\delta'')$$

Für den Ausdruck der totalen Energie E finden wir, weil

$$E = \mu v^2 + H$$

ist

$$E = \frac{3\sqrt{3}}{4}\frac{1}{r}\left[1 - \frac{3\sqrt{3}}{4(3\sqrt{3}-1)}\cdot\frac{a}{r^2}\right]. \qquad (\delta''')$$

Aus dem Flächensatze

$$\mu . r . v = C$$

folgt

$$\frac{C^2}{\mu . r^3} = \frac{\mu . v^2}{r}.$$

Führen wir den Ausdruck von $\mu . v^2$ aus (δ') ein, so erhalten wir nach einigen leichten Umformungen folgende quadratische Gleichung zur Bestimmung von r

$$r^2 - \frac{4C^2}{(3\sqrt{3}-1)\mu e^2}\cdot r + \frac{9.(\sqrt{3}.a)}{4(3\sqrt{3}-1)} = 0,$$

woraus wir für r folgenden genäherten Wert:

$$r = \frac{4}{(3\sqrt{3}-1)}\frac{C^2}{\mu e^2}\left[1 - \frac{9}{16}\cdot\frac{(3\sqrt{3}-1)}{C^4}\cdot a\cdot\mu^2\cdot e^4\right]$$

finden. Für die Flächenkonstante C haben wir nach der Quantentheorie:

$$C = \frac{n.h}{2\pi},$$

wo h die Planck'sche Konstante und n eine Zahl bezeichnet.

Durch Einsetzen dieses Wertes von C in r erhalten wir:

$$r = \frac{n^2 h^2}{(3\sqrt{3}-1)\pi^2 \mu . e^2}\cdot\left[1 - 9\pi^4\cdot\frac{(3\sqrt{3}-1)\sqrt{3}}{n^4 . h^4}\cdot a\cdot\mu^2\cdot e^4\right]$$

oder

$$r = \frac{(n-\sigma).h^2}{(3\sqrt{3}-1)\pi^2.\mu.e^2}, \tag{A}$$

wo

$$\sigma = \frac{9}{2}\cdot\pi^4.\frac{(3\sqrt{3}-1)\sqrt{3}}{n^3.h^4}\cdot a\cdot\mu^2.e^4 \tag{H}$$

gesetzt ist.

Wenn wir jetzt diese Ausdrücke von r und σ in (δ''') einführen, so erhalten wir bei Vernachlässigung der Quadrate von σ folgenden Ausdruck für E:

$$E = -\frac{(3\sqrt{3}-1)^2}{8}\cdot\frac{N.h}{(n-\frac{11}{12}\cdot\sigma)^2}, \tag{B}$$

wo

$$N = \frac{2\pi^2.\mu.e^4}{h^3}$$

ist. Für das Trägheitsmoment J dieses Modells der Halogenwasserstoffe haben wir:

$$J = 4\cdot\frac{M.m}{M+m}\cdot m_H\cdot\mu\cdot l^2$$

wo M und m die Atomgewichte des Halogens und des Wasserstoffatoms sind, μ die Masse des Elektrons und m_H das Verhältnis der Masse des Wasserstoffatoms zur Masse des Elektrons bedeuten.

Durch Berücksichtigung von (γ) finden wir J als Funktion von r:

$$J = \frac{4}{3}\cdot\frac{M.m}{M+m}\cdot m_H\cdot\mu\cdot r^2\left(1 \quad \frac{\sigma}{r^2}\right),$$

woraus sich durch Einsetzen des Wertes (A) von r und Vernachlässigen aller Potenzen von σ, die höher als die erste sind, ergibt

$$J = \frac{4}{3}\frac{M.m}{M+m}\cdot m_H\cdot\mu\cdot\frac{h^4}{(3\sqrt{3}-1)^2.\pi^4.\mu^2.e^4}\cdot\left[n^2-\left(1-\frac{1}{18}\frac{3\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}}\right)\sigma\right]^4. \tag{C}$$

Da die numerischen Werte von h, μ, e, m_H gleich:

$h = 6{,}55\,.\,10^{-27}$; $\mu = 0{,}899\,.\,10^{-27}$; $e = 4{,}77\,.\,10^{-10}$; $m_H = 1850$

sind, so haben wir:

$$r = 0{,}502\,.\,10^{-8}.(n-\sigma)^2; \tag{A'}$$

$$E = 2{,}196\,.\,\frac{N.h}{(n-\frac{11}{12}\sigma)^2}; \tag{B'}$$

$$J = 0{,}624\,.\,10^{-40}.\frac{M.m}{M+m}\cdot(n-0{,}866\,\sigma)^4. \tag{C'}$$

Für Halogenwasserstoffe kann man praktisch

$$\frac{M.m}{M+m} = 1$$

setzen, weil $m = 1$; $M_{Cl} = 35$; $M_{Br} = 79{,}9$ und das Verhältnis m/M gegen 1 zu vernachlässigen ist. Durch Einsetzen der Trägheitsmomente

$$J_{HCl} = 2{,}59 \cdot 10^{-40}; \quad J_{HBr} = 3{,}26 \cdot 10^{-40}$$

des Chlorwasserstoffs und Bromwasserstoffs in (C') erhalten wir für $(n - 0{,}866 \cdot \sigma)$ folgende numerischen Werte:

$$(n - 0{,}866 \cdot \sigma)_{HBr} = 1{,}511; \quad (n - 0{,}866 \cdot \sigma)_{HCl} = 1{,}428.$$

Da aber $\frac{11}{12}$ sehr wenig von 0,866 abweicht und σ bei der Rechnung im Verhältnis zu n als sehr klein angenommen war, so können wir praktisch in dem Energieausdruck (B') $(n - 0{,}866 \cdot \sigma)$ anstatt $(n - \frac{11}{12}\sigma)$ einsetzen und mit den oben bestimmten Werten von $(n - 0{,}866 \cdot \sigma)$ rechnen.

In dieser Weise erhalten wir aus (B'), da:

$$N \cdot h = 13{,}53 \text{ Volt}$$

ist, für die Ionisierungsenergien des Chlorwasserstoffs E_{HCl} und des Bromwasserstoffs E_{HBr} folgende numerischen Werte:

$$E_{HCl} = 14{,}47 \text{ Volt}; \quad E_{HBr} = 13{,}02 \text{ Volt},$$

also Werte, die sehr nahe den beobachteten liegen.

Es folgt daraus, daß das hier betrachtete Modell der Halogenwasserstoffe imstande, ist die bekannten numerischen Werte der Ionisationspotentiale und Trägheitsmomente wiederzugeben.

Bemerkungen zu der Arbeit von K. W. Meissner: Absorption im angeregten Neon[1]).

Von **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 23. Februar 1925.)

Die Meissnerschen Ergebnisse über die verschiedenen Lebensdauern der $1s_i$-Zustände beim Neon werden verständlich, wenn man die Quantenzahlen des Grundzustandes in passender Weise bestimmt. Zur theoretischen Bestimmung dieser Quantenzahlen reicht der Landé-Heisenbergsche Verzweigungssatz nicht aus; man erhält jedoch das richtige Ergebnis unter Bezugnahme auf die Theorie des periodischen Systems.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet Meissner über Absorptionsversuche in angeregtem Neon. Unangeregte, insbesondere nicht stark erhitzte Dämpfe oder Gase zeigen, wie es nach den Grundvorstellungen der Quantentheorie erwartet werden muß, diejenigen Linien in Absorption, welche absorbiert werden bei Quantensprüngen des Atoms vom Grundzustande aus, oder — nach der Vorstellungsweise der neuen Bohrschen Strahlungstheorie — welche vom Atom absorbiert werden, während es in seinem Grundzustand verharrt. Wird dagegen das Gas dauernd, z. B. durch Elektronenstöße angeregt, so werden auch diejenigen Linien absorbiert werden, deren tieferer Kombinationsterm einem Zustand entspricht, der durch die Elektronenstöße hergestellt werden kann. Dabei wird nun die Lebensdauer dieses Zustandes eine wesentliche Rolle spielen: Ist sie klein, so werden in der Zeiteinheit viele Atome angeregt werden müssen, damit die Absorption merklich wird; ist sie groß, so wird eine seltenere Anregung genügen.

Im allgemeinen sind die Lebensdauern der angeregten Atomzustände, die zur Emission sichtbarer Strahlung befähigt sind, bekanntlich von der Größenanordnung 10^{-8} sec; wesentlich länger können sie jedoch werden bei metastabilen Zuständen, die nicht durch Strahlung, sondern nur bei Stößen in den Grundzustand übergehen. Das älteste und bekannteste Beispiel bildet die He-Linie 10830, die in unangeregtem He nicht, in angeregtem dagegen stark absorbiert wird[2]); die Absorption

[1]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925.

[2]) F. Paschen, ebenda **45**, 625, 1914.

geht aus von dem metastabilen $2s$-Term des Orthoheliumspektrums. Ist die Energie eines metastabilen Zustandes nur wenig verschieden von derjenigen des Grundzustandes, so kann schon durch Temperaturanregung die Absorption des metastabilen Zustandes merklich werden, wie z. B. vom Tl bekannt ist [1]). In dieser Weise müssen wohl auch die Verhältnisse beim Fe aufgefaßt werden, dessen tiefliegender Quintett-d-Term anscheinend nicht der Grundzustand ist [2]).

Meissner untersuchte nun die Absorption in einer mit Neon (und Helium) gefüllten Entladungsröhre, die von Gleichstrom geringer Stromdichte durchflossen wurde. Dabei zeigte sich an den von Paschen [3]) mit $1s_i - 2p_j$, $i = 2, 3, 4, 5$; $j = 1, 2, \ldots, 10$ bezeichneten Linien (bei Meissner $2s_i - 2p_j$ genannt) folgende Gesetzmäßigkeit: Von $1s_2$, $1s_4$ aus wird wenig oder gar nicht absorbiert; von $1s_3$ und $1s_5$ aus dagegen stark. Meissner schließt daraus, daß die Zustände $1s_2$, $1s_4$ eine kurze, dagegen $1s_3$, $1s_5$ eine längere Lebensdauer besitzen. Die theoretische Ursache dieses Verhaltens bemerkte er jedoch nicht, da er den Grundton des Neons nach Hertz [4]) fälschlich als s-Term betrachtete.

Die Termmultiplizitäten des Neonspektrums sind gemäß dem Landé-Heisenbergschen Verzweigungssatz [5]) folgendermaßen zu erhalten. Das Neonion tritt in zwei Zuständen auf, welche nach Grotrian [6]) ein Röntgendublett L_{II}, L_{III} bilden; sie sind nach der Stonerschen Theorie des periodischen Systems [7]) dargestellt durch

	K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	(1)
(9) Ne^+	2	2	2	3	

bzw.

	K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	(1′)
(9) Ne^+	2	2	1	4	

[1]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922.

[2]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **76**, 163, 1925.

[3]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919; vgl. auch Paschen-Götze, S. 30.

[4]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923; vgl. ferner Naturwissensch. **12**, 1211, 1924; G. Hertz und R. K. Kloppers, Physica **4**, 367, 1924.

[5]) A. Landé und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924; W. Heisenberg, ebenda **26**, 291, 1924; vgl. ferner A. Landé, ebenda **17**, 292, 1923; Ann. d. Phys. **76**, 273, 1925.

[6]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **8**, 116, 1922.

[7]) E. C. Stoner, Phil. Mag. **48**, 719, 1924; vgl. auch A. Sommerfeld, Phys. ZS. **26**, 70, 1925.

Das bedeutet: Die K- und die L_{I}-Schale enthalten von den neun Elektronen des Ne^{+} stets je zwei; die Besetzungszahlen der L_{II}- und L_{III}-Schale sind in den beiden Zuständen des Ne^{+} verschieden, und zwar gleich den in (1), (1′) angegebenen Werten. Der Zustand (1) hat die innere Quantenzahl 2 (in Landéscher Normierung); die von (1′) ist 1. Als Rumpf besitzt infolgedessen (1) den Rumpfimpuls $R = \frac{3}{2}$ oder $R = \frac{5}{2}$ und gibt bei Anlagerung eines weiteren Elektrons Anlaß zu einem Triplett-Quintettsystem mit gemeinsamer Konvergenzgrenze der Terme:

		Triplettsystem $R = \frac{3}{2}$			Quintettsystem $R = \frac{5}{2}$			(2)
s-Terme	$J =$		$\frac{3}{2}$			$\frac{5}{2}$		
p-Terme	$J =$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	

Zu (1′) gehört $R = \frac{1}{2}$ und $R = \frac{3}{2}$, und es ergibt sich ein Singulett-Triplettsystem mit gemeinsamer Konvergenzgrenze der Terme:

		Singulettsystem $R = \frac{1}{2}$		Triplettsystem $R = \frac{3}{2}$			(2′)
s-Terme	$J =$	$\frac{1}{2}$			$\frac{3}{2}$		
p-Terme	$J =$		$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	

Gegenüber diesem allgemeinen Schema der Termmultiplizitäten nimmt nun der Grundzustand eine Ausnahmestellung ein, die ein Beispiel bildet für die Einschränkungen, welche die allgemeine Konstruktion der Termmultiplizitäten durch die Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systems erfährt. Die maximalen Besetzungszahlen der vier innersten Elektronenschalen der Atome sind nach Stoner 2, 2, 2, 4. Soll nun das Leuchtelektron in einer Bahn der Hauptquantenzahl 2, also in den L-Schalen gebunden werden, so ist aus den Rumpfmodellen (1), (1′) sofort abzulesen, daß hierfür nur eine p-Bahn in Frage kommt; und weiter ergibt sich, daß dabei aus beiden Rümpfen (1), (1′) derselbe Zustand

	K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	(3)
(λ_0) Ne	2	2	2	4	

mit abgeschlossenen Schalen hervorgeht. Die innere Quantenzahl wird dabei in Landéscher Normierung gleich $\frac{1}{2}$; denn in Sommerfelds Normierung ist sie für alle Atome mit nur abgeschlossenen Schalen gleich Null.

Es ist also von den im allgemeinen Falle (2), (2') auftretenden p-Termen für den Sonderfall der Hauptquantenzahl 2 nur je einer der beiden Triplett-p-Terme vorhanden; diese sind zudem identisch.

Spektroskopisch ist der Grundzustand des Ne bisher bekanntlich unzugänglich geblieben. Hertz (l. c.) bestimmte ihn durch Elektronenstoß zu etwa 174000 cm^{-1} (21,5 Volt). Die Hertzschen Untersuchungen ergeben ferner die wichtige Tatsache, daß zwischen dem Grundterm und den $1s_i$-Termen keine weiteren Terme liegen. Damit und mit der oben gemachten Feststellung, daß der Grundterm ein p-Term der inneren Quantenzahl $\frac{1}{2}$ ist, wird nun aber unmittelbar die Deutung der Meissnerschen Befunde gegeben. Die Terme $1s_2$, $1s_4$ gehören nämlich zu den Triplettsystemen und haben [vgl. (2), (2')!] die innere Quantenzahl $\frac{3}{2}$; $1s_3$ gehört zum Singulettsystem, innere Quantenzahl $\frac{1}{2}$; $1s_5$ zum Quintettsystem, innere Quantenzahl $\frac{5}{2}$. Daraus folgt aber: $1s_3$, $1s_5$ müssen metastabil sein ($1s_3$ wegen des Landéschen „Nullverbots"), $1s_2$, $1s_4$ dagegen nicht. Der experimentelle Befund entspricht dem vollkommen, er beweist, daß auch für den Grundterm des Ne, trotz seiner von der gewöhnlichen abweichenden Struktur, die Auswahlregeln in Kraft bleiben [1]).

Danach können auch die im Ultraviolett auftretenden Kombinationen des Grundterms mit den Termen des Paschenschen Spektrums theoretisch vorausgesagt werden. Es sind zu erwarten die Serien $P - ms_2$, $P - ms_4$; $P - md_2$, $P - md_5$, $P - ms'_1$, wobei P den Grundterm bezeichnet. Die Linien $P - 1s_2$, $P - 1s_4$ scheinen übrigens im Falle des Natriumions Na^+ mit den Millikanschen Linien λ 372,3, λ 376,6 identisch zu sein. Das daraus theoretisch folgende Ionisierungspotential der L_{II}- oder L_{III}-Schale von Na von etwa 38 Volt stimmt, wie Mohler und Foote [2]) bemerken, mit ihrem experimentellen Werte ($34 \pm 1{,}4$ Volt) hinreichend

[1]) Dagegen scheint die bekannte Landésche Auswahlregel

$$r \begin{cases} \nearrow r+2 \\ \rightarrow r \\ \searrow r-2 \end{cases}$$

beim Neonspektrum nicht zu gelten.

[2]) F. L. Mohler u. P. D. Foote, Scient. Pap. Bur. of Standards Nr. 425, 1922.

überein. Die Abwesenheit weiterer Linien in der Umgebung dieser beiden zeigt erneut, daß nur zwei der vier Zustände mit ionisierter L_{II}- oder L_{III}-Schale in den Grundzustand übergehen können.

Eine abweichende Deutung der fraglichen Linien durch Millikan und Bowen[1]) widerspricht dem Auswahlprinzip und stützt sich quantitativ auf einen falschen Wert für die Ionisierungsspannung des Ne.

Herrn Prof. Born und Herrn Prof. Franck bin ich sehr zu Dank verpflichtet für die freundliche Teilnahme, die sie dieser kleinen Arbeit entgegenbrachten.

[1]) R. A. Millikan und J. S. Bowen, Phys. Rev. **28**, 1, 1924.

Elektrische Ströme durch Vakuumstrecken.

Von **Gerhard Hoffmann** in Königsberg i. Pr.

(Eingegangen am 24. Februar 1925.)

Es wird gezeigt, daß die Abweichung der Resultate einer Arbeit von H. Rohmann von eigenen früheren Ergebnissen — vor allem Unipolarität der Stromleitung — darauf zurückgeführt werden kann, daß das Auftreten von Metallstaub nicht genügend vermieden ist.

Unter gleichem Titel hat kürzlich H. Rohmann[1]) in dieser Zeitschrift Versuche beschrieben, die sich mit dem Elektrizitätsübergang zwischen polierten Metallflächen beschäftigen, die auf kleine Abstände genähert sind. Da die Resultate dieser Untersuchungen zum Teil ähnlich sind denen, die ich bei Arbeiten[2]) mit ähnlicher Problemstellung erzielt habe, teilweise aber völlige Abweichung ergeben, so möchte ich nicht unterlassen, auf die prinzipiellen Unterschiede der benutzten Untersuchungsmethode hinzuweisen; denn hieraus erklärt sich meiner Meinung nach zwanglos die Verschiedenheit der Ergebnisse. Die Aufklärung der Diskrepanz halte ich besonders deshalb für wichtig, weil ich 1921 eine sehr markante Einseitigkeit der Stromleitung zwischen zwei verschiedenartigen Metallen gefunden habe, aus der ich die Berechtigung von einem „Elektronenaustritt aus Metallen unter Wirkung hoher Feldstärken“ zu sprechen ableitete, während H. Rohmann keine Unterschiede der Richtungen findet.

Die beiden auch von ihm erwähnten Unterschiede der Methoden sind folgende: 1. Der größte bei meinen Messungen angewandte Strom war 10^{-15} Amp., bei H. Rohmann 10^{-7} Amp. Also Verhältnis der Stromstärken $1 : 10^8$. 2. H. Rohmann bringt die Elektroden zur Berührung, während ich jede Berührung vermeide. Eine derartige Berührung muß stets zur Zerquetschung der Metalloberfläche an der Berührungsstelle führen, weil der Beobachter, wenn er an der Galvanometerbewegung die stattgefundene Berührung erkennt, inzwischen schon die Feinverstellung weiterbewegt hat. Da die Bewegung mit großer Kraft erfolgt, so muß die Metalloberfläche, die ich mir auch bei Hochglanzpolitur immer noch mit einer gewissen Struktur vorstelle[3]), im Berührungs-

[1]) H. Rohmann, ZS. f. Phys. **31**, 311, 1925.

[2]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **11**, 961, 1910; Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 880, 1910; ZS. f. Phys. **4**, 363, 1921; Phys. ZS. **22**, 422, 1921; **24**, 109, 1923.

[3]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

moment katastrophal verändert werden, zumal eine nicht unbeträchtliche Feldstärke mitwirkt. Beide Umstände, sowohl hundertmillionenfach größere übergehende Elektrizitätsmenge als auch Berührung der Flächen, führen zur Bildung von „Entladungsstaub" — feinsten losgelösten Metallteilen —, der in Extremfällen direkt mikroskopisch sichtbar ist (vgl. meine Mikrophotographien 1910), stets aber die beobachteten Erscheinungen wesentlich beeinflußt. Über die Bildung von Metallstaub und Metallbrücken bei losen Kontakten hat auch A. Szekely kürzlich [1]) interessante Versuche veröffentlicht und Mikrophotographien beigefügt. Die Bildung und das Verhalten dieser Metallteilchen schilderte auch F. Rother auf der Naturforscherversammlung in Innsbruck in einem Vortrag über ein verwandtes Thema. Bei einer Beobachtung mit einer Platin- und Kupferkombination konnte er z. B. auf der Platinfläche kleinste Kupferpartikelchen mit ihrer charakteristischen Färbung wiedererkennen. Für die diesen Effekten auf den Elektroden vorhergehenden Strombeobachtungen gab F. Rother ein durchaus ähnliches Bild, wie H. Rohmann es beschreibt. Es handelt sich um zuckende, schwankende Spannungsausgleiche, die in einem Falle mit einem empfindlichen Galvanometer, bei H. Rohmann mit Elektrometer im Nebenschluß, aber mit gleicher Größenordnung des Durchschnittsstromes konstatiert wurden. Da ich mich nun selbst in zahllosen Vorversuchen und Versuchsanordnungen, die in den Publikationen nur erwähnt werden, mit diesem Metallstaub auseinandergesetzt habe, mit ganz ähnlichen Erfahrungen, wie sie H. Rohmann beschreibt, bis ich endlich zu den Resultaten von 1921 gelangte, und da diese Metallstaubbildungen in der Literatur häufig beschrieben sind [2]), so nehme ich an, daß die Beobachtungen von H. Rohmann wesentlich von diesen Metallpartikelchen beeinflußt sind.

Dieser Staub wird bei der Kontaktprobe auf die Flächen angequetscht, vermittelt dann von einer gewissen Feldstärke an den Stromübergang, indem er sich von den Flächen löst und teils konvektiv wie beim elektrostatischen Kugeltanz, teils lose Brücken bildend Elektrizität überleitet. Hieraus erklärt sich, daß H. Rohmann für sehr verschiedene Metalle ungefähr gleiche kritische Feldstärken findet, bei denen die Stromüberleitung besteht, für jedes Metall freilich in weitem Spielraum von Nebenumständen abhängig. Hieraus erklärt sich aber auch, warum H. Rohmann keine Unipolarität der Stromleitung in bestimmter Richtung findet

[1]) A. Szekely, ZS. f. Phys. **22**, 51, 1924.
[2]) Vgl. die Literaturzusammenstellung bei A. Szekely, l. c.

Spielt doch bei diesem Spiel der Metallteilchen die Natur der Elektroden keine Rolle mehr.

Wenn man von Versuchen der hier vorliegenden Art etwas erhofft, was unsere Erkenntnis über den Aufbau der Metalle erweitert, so kann es sich nur um Beobachtungen des Eintritts der Entladung handeln, also um allerschwächste Ströme, wie dies auch E. Meyer in der an den Vortrag in Innsbruck sich anschließenden Diskussion ausführte. Ein Schritt in dieser Richtung — einen größeren Wert möchte ich meiner Arbeit nicht beilegen — ist meine Publikation 1921; ein weiteres Vordringen ist aber recht mühevoll [1]). Daß die von mir behauptete Elektronenaustrittserscheinung auch zur Beschreibung anderer Beobachtungen (Wirkungsweise der Kontaktdetektoren, Gleichrichterwirkung beim Johnsen-Rahbeck-Effekt) mit Erfolg herangezogen werden kann, zeigt auch eine Arbeit von W. Kramer [2]).

Königsberg, Institut für Experimentalphysik.

[1]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **24**, 109, 1923.
[2]) W. Kramer, ZS. f. Phys. **27**, 74, 1924.

Über die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten.

Von **R. de L. Kronig**[1]) in Kopenhagen.

(Eingegangen am 18. Februar 1925.)

Durch eine sinngemäße Verschärfung der Bedingungen, die aus dem Korrespondenzprinzip hergeleitet werden können, ist es möglich, die Intensitätsverhältnisse der Multipletts bei verschwindendem, bei schwachem sowie bei starkem Magnetfelde eindeutig zu bestimmen. In den resultierenden Formeln drücken sich die Intensitäten in symmetrischer Weise durch die Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes aus. Dabei ergibt sich ein Permanenzgesetz. Die Ergebnisse stehen mit der Erfahrung im Einklang[2]).

Die Terme eines Termmultipletts lassen sich bekanntlich, abgesehen von der in einer Termserie schrittweise um eine Einheit zunehmenden Hauptquantenzahl n, durch drei Quantenzahlen R, K, J beschreiben[3]), wobei K für die s-, p-, d-, ...-Terme bzw. die Werte $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \cdots$ hat und der Auswahlregel

$$K \longrightarrow K \pm 1 \tag{1}$$

genügt, während R für Singulett-, Dublett-, Triplett-, ...-Systeme bzw. gleich $\frac{1}{2}, \frac{2}{2}, \frac{3}{2}, \cdots$ ist. Die innere Quantenzahl J befolgt dann die Strukturregel

$$|K - R| + \tfrac{1}{2} \leqq J \leqq K + R - \tfrac{1}{2},$$

und in den Kombinationen der Mehrfachterme muß die Auswahlregel

$$J \begin{cases} \nearrow J \pm 1 \\ \searrow J \end{cases} \tag{2}$$

befriedigt sein mit dem Zusatz

$$J = \tfrac{1}{2} \longrightarrow J = \tfrac{1}{2} \text{ verboten.}$$

Auch können nur Terme von Termsystemen kombinieren, bei denen man hat

$$R \begin{cases} \nearrow R \pm 1 \\ \searrow R \end{cases}$$

---

[1]) Wm. Bayard Cutting Traveling Fellow, Columbia University.

[2]) In einer interessanten Arbeit in dieser Zeitschrift 1925, in die sie mir freundlicherweise vor dem Erscheinen Einsicht gestatteten, haben die Herren Ornstein und Burger dasselbe Thema behandelt. Sie kommen aber zu Resultaten und Schlußfolgerungen, namentlich was die Gültigkeit des Korrespondenzprinzips anbelangt, die von den hier gegebenen erheblich abweichen.

[3]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

Die Gültigkeit der im folgenden abgeleiteten Resultate behaupten wir nur für Termsysteme erster Stufe[1]), d. h. solche Systeme, bei denen allein Elektronen, die in einem s-Zustande gebunden wurden, zum Rumpfimpuls beitragen; erstens weil, wie die Intervallverhältnisse zeigen, bei den Spektren höherer Stufe eine viel weitergehende Wechselwirkung im Atominnern stattfindet, welche unseren Ergebnissen vielleicht das Fundament entzieht, zweitens weil kein experimentelles Material für Spektren höherer Stufe vorliegt.

Im schwachen magnetischen Felde wird jeder Mehrfachterm in mehrere Komponenten gespalten, die durch die magnetische Quantenzahl m charakterisiert sind, wobei die möglichen Werte von m durch

$$-(J-\tfrac{1}{2}) \leqq m \leqq J-\tfrac{1}{2} \tag{3}$$

bestimmt sind. Bei den Kombinationen der aufgespaltenen Terme gilt die Auswahlregel

$$m \begin{cases} \nearrow m \pm 1, & \sigma\text{-Komponenten}, \\ \searrow m, & \pi\text{-Komponenten}, \end{cases} \tag{4}$$

mit dem Zusatz

$$J,\ m = 0 \longrightarrow J,\ m = 0 \text{ verboten.}$$

Beim Anwachsen des Feldes wird das Aussehen der symmetrischen Aufspaltungsbilder gestört, wobei jede Komponente einer neuen Lage zustrebt. Die Zuordnung der Komponenten im schwachen und starken Felde ist von Pauli[2]) und Landé[3]) durchgeführt worden. Hier genügt es, zu sagen, daß es im starken Felde geeigneter ist, jede Komponente, anstatt durch die Quantenzahlen J und m, durch zwei neue m_R und m_K zu beschreiben. Dabei ist

$$m_R = J-K,\ m_K = m-(J-K) \text{ für } m > R-K.$$
$$m_R = m-(R-J),\ m_K = R-J \text{ für } m \leqq R-K.$$

Es ist leicht ersichtlich, daß die Größen m_R und m_K den Bedingungen genügen

$$\begin{aligned} -(R-\tfrac{1}{2}) \leqq m_R < R-\tfrac{1}{2}, \\ -(K-\tfrac{1}{2}) \leqq m_K < K-\tfrac{1}{2}. \end{aligned} \tag{5}$$

---

[1]) A. Landé und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924.
[2]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **16**, 155; **20**, 371, 1923.
[3]) A. Landé, ebenda **19**, 112, 1923.

Ferner unterliegen die Kombinationen im starken Magnetfeld den Auswahlregeln

$$m_R \longrightarrow m_R,\quad m_K \begin{cases} \nearrow m_K \pm 1, & \sigma\text{-Komponenten,} \\ \searrow m_K, & \pi\text{-Komponenten.} \end{cases} \qquad (6)$$

Eine vollkommene theoretische Deutung der Auswahlregeln (1), (2), (4), (6) hat man erreicht, indem man sich das Atom aufgebaut dachte aus einem Rumpf mit dem Impulsmoment R und einem Leuchtelektron, das in einer Ebene mit dem Drehimpuls K eine schleifenförmige Bahn beschreibt. Bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes setzen sich R und K zur Resultante J zusammen, für die nur quantenmäßig ausgezeichnete, um eine Einheit fortschreitende Werte zur Verfügung stehen. Um diese Achse beschreiben R und K infolge ihrer magnetischen Wechselwirkung eine gleichförmige Präzession. Bringt man das Atom in ein schwaches Magnetfeld, so präzessiert J mit anomaler Larmorfrequenz um die Feldachse H, wobei seine Projektion auch nur quantenmäßig ausgezeichnete, schrittweise um eine Einheit wachsende Werte m annehmen kann. Wird das äußere Feld stark, so übertönt es das der inneren Bindung, Rumpf R und Leuchtelektron K verhalten sich jetzt unabhängig und nehmen gequantelte Zustände mit den Projektionen m_R und m_K ihrer Impulsmomente auf die Feldrichtung an. Dabei genügen diese Projektionen, was schon jetzt besonders betont sei, derselben Strukturregel wie die Projektion m von J im schwachen Felde. Ersetzt man nämlich in (3) J durch R bzw. K, m durch m_R bzw. m_K, so erhält man (5). Die Auswahlregeln folgen aus dieser Vorstellung korrespondenzgemäß[1]). Was dagegen die Erklärung der Strukturregeln in ihren Einzelheiten, der anomalen Aufspaltungen im Magnetfelde, des Atomaufbaues, sowie der absoluten Größe der Intervalle anbelangt, so stößt ihre Beschreibung mittels des eben erläuterten Modells und der Theorie der mehrfach periodischen Systeme auf Schwierigkeiten, die auf das Versagen der klassischen Mechanik bei Koppelungsprozessen zurückzuführen sind und von Landé[2]) ausführlich diskutiert wurden. Da nun aber die Auswahlregeln Spezialfälle der allgemeinen Intensitätsfrage sind, dürfen wir hoffen, daß auch bei letzterer das Modell zur Aufsuchung richtiger Resultate geeignet ist.

In § 1 wollen wir zunächst eine von Ornstein und Burger herrührende Summenregel im schwachen Magnetfeld und die Intensitäts-

[1]) Vgl. N. Bohr, Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923.

[2]) A. Landé, Phys. ZS. **24**, 441, 1923; ZS. f. Phys. **16**, 391, 1923; **24**, 88; **25**, 46, 1924. Siehe auch R. Millikan und I. Bowen, Phys Rev. **24**, 223, 1924.

verhältnisse innerhalb des Aufspaltungsbildes einer Termkombination $R, K_1, J_1 - R, K_2, J_2$ im schwachen Felde erörtern. In § 2 werden die Intensitätsverhältnisse eines Multipletts $R, K_1 - R, K_2$ im verschwindenden, schwachen und starken Feld behandelt, die letztere Frage im Anschluß an ein neues Permanenzgesetz. In § 3 wird die Übereinstimmung mit der Erfahrung untersucht.

§ 1. Wenn man im schwachen Feld auf Grund der eben besprochenen Vorstellung Kombinationen zweier aufgespaltener Terme betrachtet, die durch $n_1, K_1, J_1, m_1 - n_2, K_2, J_2, m_2$ dargestellt sind, und man sich im Gebiet großer Quantenzahlen befindet, so stehen bei gegebenen n_1, K_1, J_1, m_1; n_2, K_2, J_2 die von einem Atom ausgestrahlten Energien der drei wegen (4) erlaubten Komponenten $m_1 \to m_2$ korrespondenzmäßig in folgendem Verhältnis[1]):

$$J_2 = J_1 + 1, \quad E_{-1} : E_0 : E_{+1} = (1 - \cos\Theta)^2 : 2\sin^2\Theta : (1 + \cos\Theta)^2,$$
$$J_2 = J_1, \qquad E'_{-1} : E'_0 : E'_{+1} = \sin^2\Theta : 2\cos^2\Theta : \sin^2\Theta,$$

wo die Indizes -1, 0, $+1$ Übergänge $m_1 \to m_1 - 1$, $m_1 \to m_1$, $m_1 \to m_1 + 1$ bedeuten, und Θ der Winkel zwischen H und J, also $\cos\Theta = m/J$ ist. Wir haben deshalb:

für $J_2 = J_1 + 1$

$$\left.\begin{aligned} E_{\mp 1} &= A(J \mp m)(J \mp m), && \sigma, \\ E_0 &= 2A(J + m)(J - m), && \pi, \end{aligned}\right\} \quad (7\,a)$$

für $J_2 = J_1$

$$\left.\begin{aligned} E'_{\mp 1} &= A'(J + m)(J - m), && \sigma, \\ E'_0 &= 2A'm^2, && \pi. \end{aligned}\right\} \quad (7\,b)$$

Die Extrapolation dieser Beziehungen auf das Gebiet kleiner Quantenzahlen wird natürlich vom Korrespondenzprinzip offen gelassen. Nun gilt aber, wie man leicht sieht, die Bedingung: $E_{-1} + E_0 + E_{+1}$ ist unabhängig von m. Ihre Bedeutung ist die, daß die Gesamtenergie, die bei den von einem bestimmten Anfangszustand n_1, K_1, J_1, m_1 nach n_2, K_2, J_2 ausgehenden Übergängen ausgestrahlt wird, bis auf Größen von der Ordnung (magnetische Präzessionsfrequenz) : (Innenpräzessionsfrequenz des Atoms) unabhängig sein muß von m_1, weil nur in diesem Grade die Elektronenbewegung im Atom durch das äußere Feld geändert wird.

Wie in einer Arbeit von Heisenberg[2]) ausführlich erläutert wird, liegt es nahe, diese Beziehung auf das Gebiet kleiner Quantenzahlen zu

[1]) A. Sommerfeld und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **11**, 131, 1922.

[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925. Herr Heisenberg stellte mir freundlicherweise das Manuskript dieser Arbeit zur Verfügung. Hierfür sowie für mehrere Ratschläge bin ich ihm zu Dank verpflichtet.

übertragen und so eine Verschärfung des Korrespondenzprinzips zu erzielen. Dort wird auch gefordert, daß bei einer Kombination $n_1, K_1, J_1 - n_2, K_2, J_2$ die Summe der Intensitäten der σ-Komponenten gleich der Summe der Intensitäten der π-Komponenten ist. Diese Betrachtungen sind schon empirisch von Ornstein und Burger[1]) formuliert worden. Ihre Summenregel lautet: Die Summe der von einem Niveau n_1, K_1, J_1, m_1 nach n_2, K_2, J_2 ausgehenden Energien ist im schwachen Felde unabhängig von m_1. Da alle Anfangszustände m_1 gleiches statistisches Gewicht haben, wird obige Regel gewöhnlich auch für die von vielen Atomen herrührende Strahlung gelten. Was die Intensitäten anbelangt, so ist zu beachten, daß im Transversaleffekt die in der Form von σ-Komponenten ausgestrahlte Energie nur halb so stark zur Beobachtung gelangt, wie die der π-Komponenten. Deshalb findet man die Intensitätsverhältnisse, wenn man die Energieverhältnisse kennt, indem man die den σ-Komponenten entsprechenden Größen durch 2 dividiert.

Obige Regel gilt für die verschiedenen Niveaus m_1 des Anfangszustandes. Durch eine ähnliche Betrachtung für die Absorption sieht man, daß Entsprechendes auch für den Endzustand gilt. Wir erhalten so die ebenfalls von Ornstein und Burger (l. c.) formulierte Regel: Die Summe der von n_1, K_1, J_1 auf einem Niveau n_2, K_2, J_2, m_2 ankommenden Energien ist im schwachen Felde unabhängig von m_2. Wegen dieser Vertauschbarkeit brauchen wir nur die Fälle $J_2 = J_1 + 1$, $J_2 = J_1$ behandeln.

Um korrespondenzmäßige Übereinstimmung für hohe Quantenzahlen mit den Formeln (7) beizubehalten, liegt es nahe, für die ausgestrahlten Energien bei einem Übergang $n_1, K_1, J_1 - n_2, K_2, J_2$ zu setzen für $J_2 = J_1 + 1$

$$\begin{aligned} E_{-1} &= A(J_1 - m_1 + a_1)(J_1 - m_1 + a_2), \\ E_0 &= 2A(J_1 + m_1 + b_1)(J_1 - m_1 + b_2), \\ E_{+1} &= A(J_1 + m_1 + c_1)(J_1 + m_1 + c_2), \end{aligned}$$

und entsprechend mit anderen Konstanten $A', a', b' \ldots$ für $J_2 = J_1$.[2]) Fordert man nun die Gültigkeit der Summenregeln, sowie Unpolarisiertheit der Gesamtlinie, so ergeben sich gerade genug Gleichungen zur Berechnung der Konstanten $a, b \ldots$ Die so entstehenden Formeln sind von Goudsmit und Verfasser schon früher veröffentlicht worden[3]), und zwar für die

[1]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **28**, 135; **29**, 241, 1924.

[2]) Hierin sind die Konstanten als unabhängig von m_1 anzusehen.

[3]) Naturwiss. **13**, 90, 1925; H. Hönl kommt in ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925 unabhängig zu denselben Resultaten.

Intensitäten. Wir schreiben sie hier für die ausgestrahlten Energien: für $J_2 = J_1 + 1$

$$\left.\begin{aligned} E_{\pm 1} &= A\,(J_1 \pm m_1 + \tfrac{1}{2})\,(J_1 \pm m_1 + \tfrac{3}{2}), && \sigma,\\ E_0 &= 2\,A\,(J_1 + m_1 + \tfrac{1}{2})\,(J_1 - m_1 + \tfrac{1}{2}), && \pi, \end{aligned}\right\} \tag{8a}$$

für $J_2 = J_1$

$$\left.\begin{aligned} E'_{\pm 1} &= A'\,(J_1 \pm m_1 + \tfrac{1}{2})\,(J_1 \mp m_1 - \tfrac{1}{2}), && \sigma,\\ E'_0 &= 2\,A'\,m_1^2, && \pi. \end{aligned}\right\} \tag{8b}$$

Sie lassen sich symmetrisch in den Größen des Anfangs- und Endzustandes schreiben, wobei die Zahlen dann ganz verschwinden, aber da dies auf mehrere Weisen möglich ist, sei es hier unterlassen.

§ 2. Durch die eben gegebene Betrachtung sind wohl die Intensitätsverhältnisse innerhalb des Aufspaltungsbildes, das einer Kombination n_1, K_1, $J_1 - n_2$, K_2, J_2 entspricht, dargestellt, aber die Verhältnisse der Konstanten A, die zu den verschiedenen Paaren J_1, J_2 innerhalb eines Multipletts n_1, $K_1 - n_2$, K_2 gehören, und welche die Intensitätsverhältnisse der unaufgespaltenen Linien bestimmen, sind noch unbekannt. Betrachtet man nun im feldlosen Fall wieder auf Grund der Rumpf-Leuchtelektron-Vorstellung eine Kombination n_1, K_1, $J_1 - n_2$, K_2, J_2, so stehen bei gegebenen n_1, K_1, J_1, n_2, K_2 die von einem Atom gestrahlten Energien der wegen (2) erlaubten Übergänge $J_1 \to J_2$ bei hohen Quantenzahlen korrespondenzmäßig im Verhältnis[1]) für $K_2 = K_1 + 1$:

$$\bar{F}_{-1} : \bar{F}_0 : \bar{F}_{+1} = (1 - \cos\vartheta)^2 : 2\sin^2\vartheta : (1 + \cos\vartheta)^2.$$

Der Fall $K_2 = K_1$ ist durch die Auswahlregel (1) ausgeschlossen. Trotzdem gehen wir wegen einer späteren Anwendung so vor, als ob es auch eine Bewegungskomponente senkrecht zur Elektronenbahn gäbe. Wir haben dann[1])

$$\bar{F}'_{-1} : \bar{F}'_0 : \bar{F}'_{+1} = \sin^2\vartheta : 2\cos^2\vartheta : \sin^2\vartheta.$$

Die Indizes -1, 0, $+1$ bedeuten Übergänge $J_1 \to J_1 - 1$, $J_1 \to J_1$, $J_1 \to J_1 + 1$, und ϑ ist der Winkel zwischen J und K, also

$$\cos\vartheta = (K^2 - R^2 + J^2)/2\,KJ.$$

---

[1]) A. Sommerfeld und W. Heisenberg, l. c.

Wir erhalten so für $K_2 = K_1 + 1$

$$\overline{F}_{+1} = B\frac{(K+R\pm J)(K+R\pm J)(K-R\pm J)(K-R\pm J)}{J^2},$$

$$\overline{F}_0 = -2B\frac{(K+R+J)(K+R-J)(K-R+J)(K-R-J)}{J^2},$$

für $K_2 = K_1$

$$F'_{+1} = -B'\frac{(K+R+J)(K+R-J)(K-R+J)(K-R-J)}{J^2},$$

$$\overline{F}'_0 = 2B'\frac{(K^2-R^2+J^2)^2}{J^2}.$$

Entsprechend wie früher gilt jetzt: $\overline{F}_{-1}+\overline{F}_0+\overline{F}_{+1}$ ist unabhängig von J, was wir auf kleine Quantenzahlen extrapolieren und mit Heisenberg (l. c) wieder so verstehen, daß durch die Innenpräzession die Bewegung im Atom, soweit sie für die Gesamtstrahlung maßgebend ist, nur in ganz geringem Grade beeinflußt wird. Was die von vielen Atomen herrührende Strahlung anbelangt, so ist jetzt zu beachten, daß die Zustände J nicht gleiches statistisches Gewicht, sondern ein Gewicht proportional J haben. Deshalb hat man für die beobachtbaren Energien, welche hier den Intensitäten proportional sind, die Burger-Dorgelosche Summenregel[1]), die wegen Vertauschbarkeit von Anfangs- und Endzustand auch für letzteren gilt: Die Summe der Energien, die bei einer Kombination n_1, $K_1 - n_2$, K_2 von einem Anfangs- (bzw. auf einem End-) Zustand ausgehen (bzw. ankommen), ist proportional dem J des Anfangs- (bzw. End-) Zustandes. Es ist also die beobachtbare Energie $F_{-1} = J_1\overline{F}_{-1}$ usw. Wegen der Vertauschbarkeit braucht man jetzt nur die Fälle $K_2 = K_1 + 1$, $K_2 = K_1$ zu behandeln.

Um der Gleichung (8) für hohe Quantenzahlen zu genügen, wird man Gleichungen ansetzen für $K_2 = K_1 + 1$:

$$F_{-1} = BJ_1\frac{(K_1+R-J_1+a_1)(K_1+R-J_1+a_2)(K_1-R-J_1+a_3)(K_1-R-J_1+a_4)}{J_1^2+a_5J_1+a_6},$$

$$F_0 = -2BJ_1\frac{(K_1+R+J_1+b_1)(K_1+R-J_1+b_2)(K_1-R+J_1+b_3)(K_1-R-J_1+b_4)}{J_1^2+b_5J_1+b_6},$$

$$F_{+1} = BJ_1\frac{(K_1+R+J_1+c_1)(K_1+R+J_1+c_2)(K_1-R+J_1+c_3)(K_1-R+J_1+c_4)}{J_1^2+c_5J_1+c_6},$$

[1]) H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1924, siehe auch L. S. Ornstein und H. C. Burger, ebenda **24**, 41, 1924.

und analog für $K_2 = K_1$[1]). Fordert man nun die Gültigkeit der Burger-Dorgeloschen Regeln, so erhält man geradesoviel Gleichungen wie Unbekannte. Allerdings sind die Gleichungen nicht linear, so daß eine allgemeine Lösung wohl nicht einfach durchführbar ist. Doch dürfen wir annehmen, daß folgende Formeln wegen ihrer Übereinstimmung mit der Erfahrung, und weil sie sich symmetrisch in den Größen des Anfangs- und Endzustandes schreiben lassen, wenn nicht die einzige, so doch die physikalisch einzig in Betracht kommende Lösung darstellen. Sie haben auch die besonders bemerkenswerte Eigenschaft, für alle diejenigen Übergänge einzeln den Wert Null zu ergeben, die von den Niveaus mit den größten bzw. kleinsten inneren Quantenzahlen ausgehen würden, wenn die betreffenden Endniveaus wegen der Strukturregel für J nicht ausfielen.

Für $K_2 = K_1 + 1$:

$$F_{+1} = B \frac{(K_1 + R \pm J_1 + \frac{1}{2})(K_1 + R \pm J_1 + \frac{3}{2})(K_1 - R \pm J_1 + \frac{1}{2})(K_1 - R \pm J_1 + \frac{3}{2})}{J_1 \pm \frac{1}{2}},$$

$$F_0 = -2BJ_1 \frac{(K_1 + R + J_1 + \frac{1}{2})(K_1 + R - J_1 + \frac{1}{2})(K_1 - R + J_1 + \frac{1}{2})(K_1 - R - J_1 + \frac{1}{2})}{J_1^2 - \frac{1}{4}}.$$

Für $K_2 = K_1$:

$$F'_{+1} = -B' \frac{(K_1 + R \pm J_1 + \frac{1}{2})(K_1 + R \mp J_1 - \frac{1}{2})(K_1 - R \pm J_1 + \frac{1}{2})(K_1 - R \mp J_1 - \frac{1}{2})}{J_1 \pm \frac{1}{2}},$$

$$F'_0 = 2B'J_1 \frac{(K_1^2 - R^2 + J_1^2 - \frac{1}{4})^2}{J_1^2 - \frac{1}{4}}.$$

Die letzte Formel befriedigt ferner das Zusatzverbot für J. Die Verhältnisse der ausgestrahlten Energien geben direkt die der Intensitäten. Um aber die Intensitäten ohne Feld mit denen im Felde vergleichen zu können, muß wegen der beliebigen Orientierung noch mit $\frac{2}{3}$ multipliziert werden.

Burger und Dorgelo haben schon in ihrer Arbeit (l. c.) Regeln zur vollständigen Berechnung der Intensitäten unaufgespaltener Linien angegeben. Diese scheinen aber dem Korrespondenzprinzip zu widersprechen und wären also kaum aufrechtzuerhalten.

Nun kann man auch ganz allgemein die Energien der Zeemankomponenten eines Multipletts im schwachen Felde aufschreiben, denn die Summe der Energien der bei einer Kombination $n_1, K_1, J_1 - n_2, K_2$,

[1]) Dabei sind die Konstanten als unabhängig von J_1 anzusehen.

J_2 auftretenden Übergänge im schwachen Felde muß gleich sein der Energie in der unaufgespaltenen Linie. Man findet so:

$$K_2 = K_1 + 1, \quad J_2 = J_1 + 1, \quad m_2 = m_1 \pm 1,$$

$$E = F_{+1} \frac{(J_1 \pm m_1 + \tfrac{1}{2})(J_1 \pm m_1 + \tfrac{3}{2})}{8 J_1 (J_1 + \tfrac{1}{2})(J_1 + 1)}, \quad \sigma,$$

$$m_2 = m_1,$$

$$E = F_{+1} \frac{(J_1 + m_1 + \tfrac{1}{2})(J_1 - m_1 + \tfrac{1}{2})}{4 J_1 (J_1 + \tfrac{1}{2})(J_1 + 1)}, \quad \pi,$$

$$J_2 = J_1, \quad m_2 = m_1 \pm 1,$$

$$E = F_0 \frac{(J_1 \pm m_1 + \tfrac{1}{2})(J_1 \mp m_1 - \tfrac{1}{2})}{4 J_1 (J_1^2 - \tfrac{1}{4})}, \quad \sigma,$$

$$m_2 = m_1,$$

$$E = F_0 \frac{m_1^2}{2 J_1 (J_1^2 - \tfrac{1}{4})}, \quad \pi,$$

$$J_2 = J_1 - 1, \quad m_2 = m_1 \pm 1,$$

$$E = F_{-1} \frac{(J_1 \mp m_1 - \tfrac{1}{2})(J_1 \mp m_1 - \tfrac{3}{2})}{8 J_1 (J_1 - \tfrac{1}{2})(J_1 - 1)}, \quad \sigma,$$

$$m_2 = m_1,$$

$$E = F_{-1} \frac{(J_1 + m_1 - \tfrac{1}{2})(J_1 - m_1 - \tfrac{1}{2})}{4 J_1 (J_1 - \tfrac{1}{2})(J_1 - 1)}, \quad \pi,$$

und im Falle $K_2 = K_1$ ganz ebenso, wenn man F durch F'' ersetzt.

In Tabelle 1 sind diese Verhältnisse für eine Triplett p—d-Kombination angegeben. Die in horizontalen Reihen stehenden Werte K, J, m, m_K, m_R sind die für den p-Zustand, die Werte in den Vertikalreihen die für den d-Zustand. Durch $\times$ sind diejenigen Felder ausgefüllt, in denen wegen der Auswahlregel (2) keine Übergänge stattfinden, während in den wegen (4) verbotenen Feldern ein Strich steht. Alle diese Felder bleiben wegen (6) auch in starken Feldern verboten. In den übrigen Feldern bedeuten die oberen Zahlen die Energien, die in den betreffenden Komponenten im schwachen Felde ausgestrahlt werden, die Zeichen σ, π stellen senkrechte oder parallele Polarisation im Quereffekt dar. Wie schon früher bemerkt wurde, sind, um die Intensitätsverhältnisse zu erhalten, die Zahlen für die σ-Komponenten durch 2 zu dividieren. In der Tabelle sind alle aus den Formeln folgenden Werte mit 15 multipliziert, um ganze Zahlen zu bekommen.

Tabelle 1. Triplett $p-d$, $R = {}^3/_2$.

K					$^3/_2$								
	J				$^5/_2$					$^3/_2$			$^1/_2$
		m			2	1	0	−1	−2	1	0	−1	0
			m_K		1	0	−1	−1	−1	1	0	0	1
				m_R	1	1	1	0	−1	0	0	−1	−1
		3	2	1	$\frac{360}{360}\,\sigma$	—	—	—	—	×	×	×	×
		2	1	1	$\frac{120}{180}\,\pi$	$\frac{240}{180}\,\sigma$	—	—	—	×	×	×	×
		1	0	1	$\frac{24}{60}\,\sigma$	$\frac{192}{240}\,\pi$	$\frac{144}{60}\,\sigma$	—	—	×	×	×	×
	$^7/_2$	0	−1	1	—	$\frac{72}{180}\,\sigma$	$\frac{216}{180}\,\pi$	$\frac{72}{0}\,\sigma$	—	×	×	×	×
		−1	−2	1	—	—	$\frac{144}{360}\,\sigma$	$\frac{192}{0}\,\pi$	$\frac{24}{0}\,\sigma$	×	×	×	×
		−2	−2	0	—	—	—	$\frac{240}{360}\,\sigma$	$\frac{120}{0}\,\pi$	×	×	×	×
		−3	−2	−1	—	—	—	—	$\frac{360}{360}\,\sigma$	×	×	×	×
$^5/_2$		2	2	0	$\frac{60}{0}\,\pi$	$\frac{30}{0}\,\sigma$	—	—	—	$\frac{270}{360}\,\sigma$	—	—	×
		1	1	0	$\frac{30}{0}\,\sigma$	$\frac{15}{0}\,\pi$	$\frac{45}{0}\,\sigma$	—	—	$\frac{135}{180}\,\pi$	$\frac{135}{180}\,\sigma$	—	×
	$^5/_2$	0	0	0	—	$\frac{45}{0}\,\sigma$	$\frac{0}{0}\,\pi$	$\frac{45}{60}\,\sigma$	—	$\frac{45}{60}\,\sigma$	$\frac{180}{240}\,\pi$	$\frac{45}{0}\,\sigma$	×
		−1	−1	0	—	—	$\frac{45}{0}\,\sigma$	$\frac{15}{180}\,\pi$	$\frac{30}{0}\,\sigma$	—	$\frac{135}{180}\,\sigma$	$\frac{135}{0}\,\pi$	×
		−2	−1	−1	—	—	—	$\frac{30}{0}\,\sigma$	$\frac{60}{180}\,\pi$	—	—	$\frac{270}{180}\,\sigma$	×
		1	2	−1	$\frac{6}{0}\,\sigma$	$\frac{3}{0}\,\pi$	$\frac{1}{0}\,\sigma$	—	—	$\frac{75}{0}\,\pi$	$\frac{75}{0}\,\sigma$	—	$\frac{200}{360}\,\sigma$
	$^3/_2$	0	1	−1	—	$\frac{3}{0}\,\sigma$	$\frac{4}{0}\,\pi$	$\frac{3}{0}\,\sigma$	—	$\frac{75}{0}\,\sigma$	$\frac{0}{0}\,\pi$	$\frac{75}{180}\,\sigma$	$\frac{200}{180}\,\pi$
		−1	0	−1	—	—	$\frac{1}{0}\,\sigma$	$\frac{3}{0}\,\pi$	$\frac{6}{60}\,\sigma$	—	$\frac{75}{0}\,\sigma$	$\frac{75}{240}\,\pi$	$\frac{200}{60}\,\sigma$

Wir kommen zu den Intensitäten im starken Felde. Dort verschwinden einige Übergänge wegen (6). Bei den übrigen Übergängen springt nur das Leuchtelektron. Da es ein Gebilde mit dem Impulsmoment K vorstellt, das im starken Felde derselben Strukturregel und

Auswahlregel genügt wie J im schwachen Felde [siehe Gleichung (3) und (5), (4) und (6)], wird man erwarten, daß sich auch die bei diesen Sprüngen ausgestrahlten Energien in derselben Weise aus K, m_K berechnen, wie wir das früher für J und m in den Gleichungen (8) getan haben. Man wird ferner erwarten, daß das folgende Permanenzgesetz gilt:

Die Summe der Energien, die den Übergängen von einem bestimmten Zustand J_1, m_1 nach allen Zuständen J_2, m_2 entsprechen, bleibt beim Anwachsen des magnetischen Feldes konstant. Wegen der Vertauschbarkeit von Anfangs- und Endzustand gilt Entsprechendes für die Übergänge, die auf einem Endniveau J_2, m_2 ankommen.

Zur Begründung dieses Permanenzgesetzes gebraucht man dieselben Argumente, die schon verschiedentlich angewandt wurden. Es wird eben selbst im starken Felde die für die Gesamtstrahlung maßgebende Bewegung des Leuchtelektrons nur in geringem Maße beeinflußt. In unserem Triplettschema bedeutet obige Regel, daß die Summe aller in einer Vertikal- oder Horizontalreihe stehenden Energien unabhängig vom Magnetfeld ist. Berechnet man nun die Summe der Energien im schwachen Felde in diesen Reihen mittels der oben gegebenen Formeln, so findet man

$$\text{für } K_2 = K_1 + 1 \begin{cases} \text{Vertikalreihe} & 4B(2K_1^2 + 3K_1 + 1), \\ \text{Horizontalreihe} & 4B(2K_1^2 + K_1), \end{cases}$$

$$\text{für } K_2 = K_1 \quad \begin{cases} \text{Vertikalreihe} \\ \text{Horizontalreihe} \end{cases} \Big\} 2B'(2K_1^2 - \tfrac{1}{2}).$$

Berechnet man dagegen auf Grund der Formeln (8) mit K_1 statt J_1, m_{K_1} statt m_1 die Energien der Komponenten im starken Felde, so findet man:

$$\text{für } K_2 = K_1 + 1 \begin{cases} \text{Vertikalreihe} & 2A(2K_1^2 + 3K_1 + 1), \\ \text{Horizontalreihe} & 2A(2K_1^2 + K_1), \end{cases}$$

$$\text{für } K_2 = K_1 \quad \begin{cases} \text{Vertikalreihe} \\ \text{Horizontalreihe} \end{cases} \Big\} A'(2K_1^2 - \tfrac{1}{2}).$$

Es läßt sich also die Permanenz wirklich erfüllen, wenn man setzt: $A = 2B$, $A' = 2B'$. Es ergeben sich dann die Energien der Übergänge im starken Felde mittels der Formeln für $K_2 = K_1 + 1$:

$$E_{\pm 1} = 2B(K_1 \pm m_{K_1} + \tfrac{1}{2})(K_1 \pm m_{K_1} + \tfrac{3}{2}), \quad \sigma,$$
$$E_0 = 4B(K_1 + m_{K_1} + \tfrac{1}{2})(K_1 - m_{K_1} + \tfrac{1}{2}), \quad \pi.$$

für $K_2 = K_1$:

$$E'_{\pm 1} = 2B'(K_1 \pm m_{K_1} + \tfrac{1}{2})(K_1 \mp m_{K_1} - \tfrac{1}{2}), \quad \sigma,$$
$$E'_0 = 4B' m^2_{K_1}, \quad \pi.$$

In dem Triplettschema sind die so berechneten Werte, wieder mit 15 multipliziert, als untere Zahlen eingetragen. Allerdings verschmelzen alle diese Übergänge im normalen Triplett des Paschen-Back-Effektes. In mittleren Feldern hingegen wäre eine Prüfung nicht ausgeschlossen. Dort treten, wie Paschen und Back[1]) beobachtet haben, auch nach (2) verbotene Komponenten auf, die allerdings bei ganz starken Feldern theoretisch wieder verschwinden. Diese sind bei der Summenbildung zu berücksichtigen.

Bei unserer korrespondenzmäßigen Betrachtung haben wir stets angenommen, daß der Rumpf bei der Ausstrahlung keine Rolle spielt. Das wird der Fall sein bei Kombinationen in demselben Termsystem, bei denen also der Rumpf sein Impulsmoment beibehält. Es gibt nun auch Linien, bei denen R um eine Einheit springt. Wie dabei unsere Formeln abgeändert werden müssen, ist noch fraglich. Im Falle dieser Kombinationslinien liegt auch kein genaues experimentelles Material vor. Ferner gibt es Kombinationen mit sogenannten gestrichenen Termen, wie sie zuerst von Götze[2]) studiert worden sind, bei denen K unverändert bleibt. Der Ursprung dieser Terme ist noch nicht geklärt[3]). Sie verhalten sich geradeso, als ob eine Abweichung von der ebenen Bewegung des Leuchtelektrons einträte, der eine Bewegungskomponente senkrecht zur mittleren Elektronenbahn entspräche. Die Messungen, die wir in § 3 diskutieren wollen, scheinen zu zeigen, daß in diesem Falle die Formeln für $K_2 = K_1$ das Tatsachenmaterial richtig wiedergeben. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß unseren Formeln so eine weitergehende Gültigkeit zukommt, als man auf Grund des benutzten Modells erwartet.

§ 3. Prüfung an der Erfahrung. Über die Intensitäten der Komponenten aufgespaltener Linien liegt bisher kein genaues Material vor; qualitativ sind die Formeln (8) richtig. Es wäre sehr erwünscht, daß eine sorgfältige Prüfung der Formeln, vor allem der Permanenzregel stattfände. Wir beschränken uns also auf den Fall unaufgespaltener Linien. In allen Fällen, wo die Burger-Dorgeloschen Regeln zur eindeutigen Bestimmung der Intensitäten ausreichen, d. h. für s—p-Kombinationen und Dublettsysteme, liefern unsere Ausdrücke nichts Neues und sind also mit der Erfahrung im Einklang[4]). Burger und Dorgelo

[1]) F. Paschen und E. Back, Physica **1**, 261, 1921.

[2]) R. Götze, Ann. d. Phys. **66**, 285, 1921.

[3]) Siehe G. Wentzel, Phys. ZS. **24**, 104, 1923; **25**, 182, 1924; O. Laporte und G. Wentzel, ZS. f. Phys. **31**, 335, 1925, sowie A. Landé, ZS. f. Phys. **27**, 149, 1924; **31**, 339, 1925.

[4]) Experimentelles Material in diesen Fällen findet sich bei H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **22**, 170, 1924; Physica **4**, 281, 1924; **5**, 27, 1925.

(l. c.) haben ferner eine Triplett-$p-d$- und eine Triplett-$d-f$-Kombination gemessen. Wir geben die theoretischen Resultate mit den experimentellen dahinter in Klammern an (Tabelle 2 und 3).

Ferner betrachten wir eine Triplettkombination $d\,d'$ [1]) (Tabelle 4) und eine Quintettkombination $D\,D'$ [2]) (Tabelle 5).

Tabelle 2. Calcium, $1p-2d$.

$R=3/2$		p, $K=3/2$		
J		$5/2$	$3/2$	$1/2$
d, $K=5/2$	$7/2$	100 (100)	0	0
	$5/2$	17,9 (18)	53,6 (54)	0
	$3/2$	1,2 (1)	17,9 (19)	23,8 (25)

Tabelle 3. Strontium, $1d-3f$.

$R=3/2$		d, $K=5/2$		
J		$7/2$	$5/2$	$3/2$
b, $K=7/2$	$9/2$	100 (100)	0	0
	$7/2$	8,6 (9)	69,2 (69)	0
	$5/2$	0,25 (<1)	8,6 (9)	46,7 (48)

Tabelle 4. Calcium, $3d-3d'$.

$R=3/2$		d', $K=5/2$		
J		$7/2$	$5/2$	$3/2$
d, $K=5/2$	$7/2$	100 (100)	12,5 (13,6)	0
	$5/2$	12,5 (15)	55,8 (56)	12,1 (13)
	$3/2$	0	12,1 (13)	36,2 (37)

Tabelle 5. Chrom, $D-D'$.

$R=5/2$		D', $K=5/2$				
J		$9/2$	$7/2$	$5/2$	$3/2$	$1/2$
D, $K=5/2$	$9/2$	100 (100)	20 (24,5)	0	0	0
	$7/2$	20 (23)	46,7 (46)	26,7 (32)	0	0
	$5/2$	0	26,7 (36,5)	16,7 ($\sim$ 19,5)	23,3 (21)	0
	$3/2$	0	0	23,3 ($<$ 27)	3,3 ($\sim$ 3)	13,3 (13,7)
	$1/2$	0	0	0	13,3 (13,7)	0 (0)

Man sieht, daß die Formel für $K_2=K_1$ durch diese Übereinstimmung stark gestützt wird. Im Falle der Kombination $D\,D'$ gibt die Formel auch das beobachtete Ausfallen der Linie $D\,\frac{1}{2}-D'\,\frac{1}{2}$, die unter das Zusatzverbot für J fällt, richtig wieder.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik

[1]) In Utrecht gemessen; siehe Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl., S. 583.

[2]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **31**, 305, 1925, wo auch $d\,d'$ untersucht ist.

Über die Niveauwerte der Röntgenspektren der chemischen Elemente[1]).

Von **D. Coster** in Groningen.

(Eingegangen am 21. Februar 1925.)

In einer früher in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung[2]) haben Bohr und Coster gezeigt, daß die Moseleyschen Kurven der Röntgenniveauwerte an einigen Stellen des periodischen Systems eigentümliche Unregelmäßigkeiten aufweisen, die in der zitierten Abhandlung mit der an der betreffenden Stelle vor sich gehenden Ausbreitung einer inneren Elektronengruppe in Zusammenhang gebracht wurden. Besonders deutlich treten diese Unregelmäßigkeiten in der Umgebung der seltenen Erden zutage, wo auch die Niveauwerte experimentell mit großer Genauigkeit bekannt sind[3]).

In den übrigen Gebieten des periodischen Systems, wo eine Ausbreitung einer inneren Elektronengruppe stattfindet, d. h. in der Umgebung der Eisentriade, der Palladium- und der Platingruppe, erlauben die bisher vorliegenden Meßresultate wegen ihrer größeren Ungenauigkeit nicht solche sicheren Schlußfolgerungen wie für das Gebiet der seltenen Erden. Es wurde jedoch in der Arbeit von Bohr und Coster betont, daß das empirische Material auch für diese drei Gebiete mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auf ähnliche Erscheinungen hindeutet.

Die Berechtigung der letzten Aussage wird, insoweit es die Palladiumgruppe betrifft, in einer jüngst erschienenen Arbeit von B. Walter[4]) in Zweifel gezogen. Es sei mir erlaubt, zu den Argumenten, die Walter in seiner Arbeit anführt, einige Bemerkungen zu machen. Walter berechnet von neuem die Niveauwerte der Elemente Ti (22) bis Te (52). Er glaubt, daß seine berechneten Niveauwerte einen Anspruch auf größere Genauigkeit erheben können als die früher von Bohr und Coster mitgeteilten. Zeichnet man mit Hilfe der von Walter gegebenen Niveauwerte die zugehörigen Kurven, so bekommt man zwar einen charakteristischen Knick, wie es Bohr und Coster vermutet haben, bei dem Elemente Cu (29), in der Umgebung der Palladiumgruppe aber zeigen die Kurven einen

[1]) Bemerkung zu einer gleichnamigen Arbeit von B. Walter, ZS. f. Phys. **30**, 357, 1924.

[2]) N. Bohr und D. Coster, ebenda **12**, 342, 1923.

[3]) Siehe auch D. Coster, Y. Nishina und S. Werner, ebenda **18**, 207, 1923.

[4]) B. Walter, l. c.

glatten Verlauf. Es kommt mir aber vor, daß man dieses Resultat von vornherein erwarten könnte, besteht doch die Waltersche Interpolation der Niveauwerte gerade darin, daß eventuell wirklich bestehende Unregelmäßigkeiten der Kurven glatt gestrichen werden.

Bei seiner Interpolation geht Walter in folgender Weise vor. Er nimmt an, daß die Wellenlängendifferenz zwischen der K-Absorptionskante und der Linie $K\beta_2$ ($K\gamma$ nach Duane) eine „glatte" Funktion der Atomzahl sei. Er interpoliert diese Differenz für die Elementenreihe 22 bis 52, ausgehend von den gemessenen Werten für die drei Elemente Ni, Rh und W. Mit Hilfe dieser so erhaltenen Differenzen kann er jetzt aus der gemessenen $K\beta_2$-Linie die K-Kante berechnen. Ist einmal die K-Kante und eine genügende Zahl der Emissionslinien bekannt, so lassen sich die verschiedenen Niveauwerte in bekannter Weise ermitteln. Alles kommt also auf eine richtige Interpolation der Wellenlängendifferenz $K\beta_2$-Linie–K-Kante an. Nun ist die Frequenzdifferenz K-Kante–$K\beta_2$-Linie gleich dem Werte des Energieniveaus $N_{II,III}$[1]), und in Analogie mit dem Verhalten der Niveaukurven bei den seltenen Erden sollte man erwarten, daß in der Umgebung der Palladiumgruppe gerade auch in der Kurve des $N_{II,III}$-Niveaus scharfe Knicke auftreten würden. Es ist klar, daß durch die „glatte" Interpolation von Walter eventuelle Knicke in dieser Kurve ganz zum Verschwinden gebracht werden. Daß dann auch die übrigen Niveaukurven in diesem Gebiet keine Knicke mehr aufweisen können, ist einleuchtend. Walter berechnet die Niveauwerte bis zu Te (52). Hätte er seine Interpolation weiter fortsetzen können (die Linie $K\beta_2$ ist für schwerere Elemente leider nicht gemessen), so wäre er zweifelsohne zu dem Resultat geführt worden, daß auch in dem Gebiet der seltenen Erden keine „Knicke" in den Kurven auftreten, obwohl diese Knicke hier experimentell außer allem Zweifel gesetzt sind.

Für das Element Cu (29) findet Walter, wie schon erwähnt, wohl den charakteristischen Knick. Auch dies läßt sich leicht verstehen. Für die Elemente mit niedrigerer Atomzahl als Cu ist nämlich der Wert des $N_{II,III}$-Niveaus schon sehr klein, da die zu diesen Niveaus korrespondierenden Elektronen sich hier ganz an der Außenseite des Atoms befinden. Die ganz geringen Änderungen, die Walter hier wegen seiner Interpolation vorschlägt, haben also nur wenig Einfluß auf den Verlauf der Kurven.

---

[1]) Die Niveaus N_{II} und N_{III} sind in dem betreffenden Gebiete nicht mehr experimentell zu trennen.

Es gibt noch ein anderes Bedenken gegen das Verfahren von Walter, das, obwohl nicht von so prinzipieller Art wie das oben ausgesprochene, wohl verdient, näher ins Auge gefaßt zu werden. Zur Berechnung der K-Kante bedient Walter sich der Linie $K\beta_2$. Diese Linie ist bei weitem die schwächste Linie des K-Spektrums, vor allem bei den leichteren Elementen ist sie äußerst schwach und ist also nicht sehr genau gemessen. Eine noch größere Fehlerquelle bildet der Umstand, daß Walter für seine Interpolation auch die Werte der Wolfram-K-Strahlung benutzt hat. Im allgemeinen ist der experimentelle Fehler bei der Bestimmung einer Absorptionskante, zum Teil wegen der Unsicherheit in der Korrektion, welche man für die Spaltbreite anzubringen hat, ziemlich groß (etwa von der Größenordnung von 0,5 X-Einheiten). Wenn man mit so kleinen Wellenlängen wie denen der Wolfram-K-Strahlung zu machen hat, macht dies sehr viel aus (0,5 X-Einheiten bedeuten in dem Gebiet der Wolfram-K-Strahlung schon eine Energiedifferenz von etwa 60 Volt). Man bekommt im allgemeinen die zuverlässigsten Niveauwerte, wenn man zu ihrer Berechnung womöglich die Messungen der weicheren Linien und Kanten benutzt. Im Falle des Wolframs z. B. hat man also nicht, wie es Walter macht, zur Berechnung der Niveaus die K-Linien und K-Kanten zu benutzen, sondern die L-Linien und L-Kanten, die für dieses Element mit ziemlich großer Genauigkeit gemessen worden sind. So sind auch von verschiedenen anderen Elementen, für die Walter die Niveaus durch Interpolation der Wellenlängendifferenz $K\beta_2$-Linie — K-Kante berechnet, die L-Kanten gemessen worden. Benutzt man diese letzten bei der Berechnung der Niveaus, so ist man ziemlich sicher, daß man jedenfalls für diese Elemente eine viel größere Genauigkeit erreicht hat als beim Verfahren Walters. Beim Zeichnen der bekannten Niveaukurven[1]) haben wir vor allem diese zuverlässigsten Werte beachtet.

Das einzige Mittel, das Verhalten der Niveaukurven im Gebiete der Palladiumgruppe näher zu studieren, würde in einer genauen Messung der L-Absorptionskanten dieser Elemente bestehen, was — obwohl es eine ziemlich mühsame Arbeit sein würde — keine prinzipiellen Schwierigkeiten mit sich bringt.

[1]) Siehe N. Bohr und D. Coster, l. c. S. 362 und 369.

Über die Resonanzfluoreszenz der Linie 1849 Å des Hg-Dampfes.

Von **W. Rump** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 9. März 1925.)

Es wird gezeigt, daß die optische Anregung der Resonanzlinie 1849 Å des Hg-Dampfes gelingt, wenn man auf dem ganzen Lichtweg den absorbierenden Sauerstoff verdrängt.

Nach dem Serienschema des Quecksilberspektrums kann man erwarten, daß der Hg-Dampf zwei Resonanzlinien besitzt: Die Linie 2536,7 Å, die dem Übergang des Leuchtelektrons aus dem $2\,p_2$- in den $1\,S$-Zustand entspricht und die Linie 1849 Å, die dem Übergang aus dem $2\,P$- in den $1\,S$-Zustand entspricht. Während die optische Anregung der Linie 2536,7 Å zu vielen Untersuchungen Anlaß gegeben hat, ist über die Anregung der Linie 1849 noch nichts bekannt, obgleich es keinem Zweifel unterliegt, daß die optische Anregung der Linie bei geeigneten Versuchsbedingungen gelingen muß. Eine Anordnung, mit der es gelang diese Resonanzfluoreszenz zu erhalten, ist folgende.

Auf die Vorderfläche einer wassergekühlten und mit einem Magnetfeld versehenen Quarzquecksilberbogenlampe wurde ein Messingrohr gekittet, das aus dem Wasserkasten herausragte, so daß die Vorderfläche der Lampe vom Kühlwasser nicht benetzt wurde. Das von der Lampe ausgehende Licht fiel auf eine Resonanzlampe in ungefähr 8 cm Abstand, die aus einem sehr klaren Quarzrohr bestand, dessen Enden durch aufgeschmolzene, geschliffene Quarzplatten verschlossen waren. Das rechtwinklig zu dem einfallenden Strahl austretende Resonanzlicht fiel auf den Spalt eines lichtstarken Quarz-Flußspatspektrographen. Die Quecksilberlampe, die Resonanzlampe und der Spektrograph waren durch ein T-förmiges Messingrohr verbunden. Eingebaute Blenden verhinderten, daß diffus von den Wänden zerstreutes Licht in den Spektralapparat gelangte. Ferner war es möglich, durch die ganze Apparatur einen Gasstrom zu schicken. Da die Gelatineschicht der photographischen Platten das kurzwellige Licht stark absorbiert, wurden nach dem Verfahren von Duclaux und Jeantet[1]) die Platten mit einer dünnen Schicht Paraffinöl überzogen, das durch seine Fluoreszenz die Platte an den Stellen schwärzt, wo starkes ultraviolettes Licht auffällt. Vor dem Entwickeln wurde das Öl durch Aceton wieder entfernt.

[1]) Revue d'Optique **2**, 384, 1923.

Zündet man die Quecksilberlampe jetzt, solange sich Luft in der Apparatur befindet, so beobachtet man trotz mehrstündiger Belichtung keine Resonanz der Linie 1849 Å. Eine gleichzeitig in Göttingen ausgeführte Untersuchung über den Ursprung der Banden bei 1849[1]) läßt dieses negative Resultat erwarten, da der Luftsauerstoff im Gebiet der Linie starke Absorption zeigt. Deshalb wurde die Luft im ganzen Rohrsystem von der Lampe bis zur photographischen Platte durch einen starken CO_2-Strom verdrängt. Bei einer Wiederholung des Versuches unter diesen Bedingungen erschien die Linie 1849 Å deutlich auf der photographischen Platte. Dagegen war von den benachbarten Linien des Hg-Spektrums keine Spur zu bemerken, so daß man sicher sein kann, daß man es nicht mit einer diffusen Zerstreuung zu tun hat, denn dann müßten die benachbarten Linien ebenfalls im Verhältnis ihrer Intensität vorhanden sein. Daß die Fluoreszenz auf dem Umweg über einen höheren Quantenzustand (Absorption von 2536,7 Å und nachfolgende Absorption von Licht, das vom $2\,p_2$-Zustand des Hg als Grundzustand absorbiert wird, in der Art der Versuche von Füchtbauer) angeregt sein könnte, erscheint bei dem großen Abstand der Resonanzlampe von der erregenden Quecksilberlampe (etwa 8 cm) nicht sehr wahrscheinlich. Die Intensität der auf der photographischen Platte verzeichneten Linie 1849 war immer noch schwach im Verhältnis zu der Resonanz der Linie 2536,7 Å, was teils auf die stärkere Absorption des Quarzes in dem kurzwelligen Gebiet zurückzuführen ist, teils aber auch darauf, daß die verwendete Kohlensäure nicht ganz frei von Sauerstoff war.

Da mir derzeit weitere Hilfsmittel nicht zur Verfügung standen, mußte ich Untersuchungen über die Anregung der Linie 1849 durch monochromatisches Licht unterlassen. Ich hoffe jedoch, demnächst auf diesen Gegenstand zurückkommen zu können.

Vorliegende Versuche wurden im Wintersemester 1923/24 im Physikalischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt. Herrn Prof. Dr. J. Franck sowie Herrn Dr. O. Oldenberg bin ich für ihr Interesse zu großem Danke verpflichtet.

[1]) Vgl. die demnächst erscheinende Dissertation Schmidt.

Anwendung der Elastizitätstheorie auf plastische Deformationen im Gleichgewichtszustand.

Von **E. Hungerer** und **J. Koenigsberger** in Freiburg i. B.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 11. Februar 1925.)

Es wird theoretisch allgemein und experimentell an einem Beispiel nachgewiesen, daß die geometrische Gestalt schwach deformierter plastischer Körper sich aus der klassischen Elastizitätstheorie in derselben Weise ergibt, wie die vollkommen elastischer Körper.

§ 1. Für die Verteilung der Deformationen im Gleichgewichtszustand, hervorgerufen durch elastische Kräfte, die so groß sind und so lange dauern, daß ihnen gegenüber feste Körper sich plastisch verhalten, sind bisher keine allgemein gültigen theoretischen Beziehungen für den Fall gegebener Kräftesysteme aufgestellt worden.

Viele feste Substanzen im Laboratorium oder in der Natur, z. B. die weichen Metalle, Gläser, Gesteine usw., sind plastisch oder pseudoplastisch gegenüber größeren lang anhaltenden Kräften und werden dies in zunehmendem Maß mit steigender Temperatur. Es war bisher ungewiß, ob man auf diese Körper in jedem Zeitpunkt die klassische Elastizitätstheorie anwenden darf, um die Gestalt des deformierten Körpers als Funktion der quantitativ räumlichen Verteilung der angreifenden Kräfte zu bestimmen. So sagt z. B. M. v. Smoluchowski[1]) in seiner Untersuchung über „Ein gewisses Stabilitätsproblem der Elastizitätslehre und dessen Beziehung zur Entstehung von Faltengebirgen" folgendes: „Eine streng mathematische Behandlung solcher Vorgänge ist derzeit wegen unserer Unkenntnis der Gesetze der Plastizität nicht durchführbar." — In der Darlegung über die Grundgleichungen der mathematischen Elastizitätstheorie von C. H. Müller und A. Timpe[2]) wird das Gesetz von Hooke als Grundlage genommen, die Wirkung der Plastizität also ausgeschlossen. Die Frage endlicher Deformationen wird kurz diskutiert, aber mit anderen Voraussetzungen. F. Auerbach[3]), der als erster (1892) ein brauchbares Maß für die Plastizität aufgestellt hat, hat eingehend die Plastizität als physikalische Eigenschaft der verschiedenen

[1]) M. v. Smoluchowski, Krakauer Anzeiger, Juni 1909.

[2]) Enzyklopädie der mathemat. Wissenschaften **4**, 2, II. Heft 1. C. H. Müller und A. Timpe. 1907.

[3]) Vgl. F. Auerbach, Elastizität in Handbuch der Physik I. S. 870, 1908, herausgegeben von A. Winkelmann.

Körper behandelt. Dagegen ist unseres Wissens die Frage noch nicht theoretisch oder experimentell untersucht worden, ob die Plastizität, zunächst für endliche aber nicht sehr große Deformationen, die gleiche geometrische Gestalt deformierter Körper bedingt, wie sie sich aus der klassischen Elastizitätstheorie für eine dem Ort und dem Größenverhältnis[1]) nach gleiche Verteilung der Kräfte an einem nicht plastischen Körper ergibt, für den Fall, daß Schwerkraft und Oberflächenspannung als nicht merklich wirksam gedacht werden, d. h. deren Größe gegenüber den elastischen Kräften klein ist.

Wenn man diese Frage bejahen kann, so ist damit jene Übertragung, die Smoluchowski unsicher erschien, die Anwendbarkeit seiner und anderer Lösungen der klassischen Elastizitätstheorie, welche die geometrische Gestalt deformierter Körper unter bestimmten Kräfteverteilungen betreffen, auf plastische Körper in erster Näherung für endliche Deformationen zulässig.

Die vorliegende Aufgabe ist nur ein ganz spezieller Fall der Theorie plastischer Körper. Hierbei wird die Frage nach der Abhängigkeit der Größe der Deformation von der Größe der Kraft und ebenso die Frage nach den zeitlichen Veränderungen nicht gestellt[2]). Die Größe der bleibenden Deformationen soll nicht über die der temporären Deformation hinausgehen, die auch bei vorhandenen gut elastischen Körpern (z. B. Kautschuk) erreichbar ist mit Kräften, wie sie im Laboratorium leicht zu erzielen sind, und für die in erster Näherung das Gesetz von Hooke gilt.

§ 2. Für kleine und somit der klassischen Elastizitätstheorie streng folgende gleich oder entgegengesetzt gerichtete Spannungen gilt das Superpositionsprinzip. Daraus ergibt sich eine von G. Kirchhoff gezogene, hier etwas abgeänderte Folgerung: Man kann bei Gültigkeit des Superpositionsprinzips umgekehrt eine Spannung oder Kraft K als zusammengesetzt denken aus zwei Spannungen K_2 und K_0, wofern $K_2 + K_0 = K$, und K_2 und K_0 gleich oder entgegengesetzt gerichtet sind, gleichgültig, ob K_2 und K_0 eine Einzelkraft bedeuten oder einem System von Kräften $\sum K_2$ und $\sum K_0$ angehören. Es wird angenommen, daß auch das System von Kräften $\sum K_0$ derart beschaffen ist, daß dessen

[1]) Aber nicht der absoluten Größe nach gleiche.

[2]) Bezüglich der Behandlung des allgemeinen Problems vgl. das Referat von L. Prandtl auf dem Ersten Internationalen Kongreß für angewandte Mathematik (A. Nádai, Naturwissensch. **12**, 614, 1924).

Einzelkräfte an jedem Punkt denen des Systems $\sum K_2$ gleich oder entgegengesetzt gerichtet sind. Das System von Kräften $\sum K_0$ soll so beschaffen sein, daß es den Körper aus der Form F_1 in die einfache, der Berechnung leicht zugängliche Form F_0 (z. B. geraden Stab oder ebene Platte) überführt. Seine Einzelkräfte K_0 sind nicht nur an jedem Punkt denen des Systems K_2 gleich oder alle entgegengesetzt gerichtet, sondern es stehen auch alle an gleichen Orten angreifenden Kräfte von $\sum K_0$ in demselben Verhältnis zueinander wie die Kräfte von $\sum K_2$.

Durch K_0, K_2 und die Gleichung $K_2 = K - K_0$ ist dann ein drittes System von Kräften $\sum K$ definiert. Für jedes K gilt einzeln in bezug auf K_0 und K_2 die Bedingung, die oben für K_2 und K_0 angegeben ist.

Man kann dadurch die Form F_2 berechnen, die ein elastischer Körper von der (komplizierten) Anfangsform F_1 (z. B. gekrümmter Stab oder eine gebogene Platte) annimmt unter der Einwirkung des Systems $\sum K_2$, welche K_2 äußere Kräfte oder elastische Spannungen sein können.

Während unendlich kleiner Zeiträume werden die Teilvorgänge als rein elastisch angenommen. Die ganze Deformation aber dauert lange, verglichen mit der Zeit, die nötig ist, um eine neu angenommene Gestalt unter den gegebenen Bedingungen spannungslos werden zu lassen. Die Spannungen sollen also nur relativ langsam die Größe annehmen, die zu einer merklichen endlichen Deformation notwendig ist: sie sollen, nachdem anfänglich die rein elastische Verschiebung eingetreten ist, zunächst ungeändert fortdauern. In dieser Zeit findet die plastische Anpassung an die neue Form statt. Die Plastizität kann eine solche des Raumgitters (Gleitflächen) sein wie bei Steinsalz über 200° und ähnlich wohl bei kristallinen Metallen, wie weichem Eisen, Kupfer usw. Bei Wachs, Paraffin und ähnlichen Substanzen verschieben sich auch härtere Körner als Ganzes in plastisch-weichem Zwischenmittel. Bei Gesteinen ist die Plastizität zumeist nur scheinbar; in Wirklichkeit ist sie, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, ein Zerbrechen und Verschieben der einzelnen Mineralkörner unter Druck, wobei Neuverzahnung der Körner eintritt. Diese verschiedenen Arten der Plastizität haben eine gewissermaßen quantenhafte Elementarstruktur.

Die oben angegebenen Arten der Plastizität erlaubten also verhältnismäßig große Deformationen an einem Körper hervorzubringen, die gleichwohl den Ergebnissen der klassischen Elastizitätstheorie entsprechen, weil infolge der Plastizität momentan immer nur kleine Deformationen und Spannungen eines spannungslosen Zustandes vorkommen. Für jeden dieser Teilvorgänge gilt aber das Gesetz von Hooke. Dagegen

wird für einen nicht plastischen Körper mit hoher Deformationselastizitätsgrenze[1]), der also wie Kautschuk, ohne zu zerreißen, sehr stark deformiert werden kann, die analoge Endform derselben Anfangsform bei großer Deformation sich schon merklich von dem theoretischen Ergebnis unterscheiden können: denn für große Verschiebungen, die durch große Spannungen aufrechterhalten werden, besteht unter Umständen die lineare Proportionalität zwischen Spannung und Deformation nicht mehr exakt.

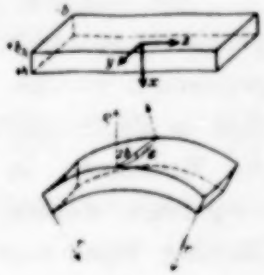
§ 3. Die experimentelle Prüfung geht von dem eingangs (S. 904) erwähnten Satze aus. Die deformierte Form mußte eine kompliziertere, nicht etwa nur durch Ebenen, wie z. B. ein Prisma, begrenzte Gestalt haben, um eine möglichst umfassende Prüfung zu gestatten. Die wesentlichen Bedingungen der Aufgabe sollten außerdem möglichst genau im Experiment erfüllbar[2]) und das Problem theoretisch streng ohne viel Vernachlässigung zu behandeln sein, da gerade größere Deformationen in Frage kommen. Als geeigneter Fall wurde die Biegung eines plattenförmigen Prismas gewählt, ein Fall, der auch in der Technik beim Biegen von weichen Metallplatten und in der Natur bei der Faltung von Gesteinsschichten in Frage kommt. Die Prüfung erstreckte sich einmal darauf, wieweit bei einer rein elastischen Substanz ohne merkliche Plastizität wie Kautschuk die errechnete Form bei starken Deformationen mit der Beobachtung übereinstimmt, zweitens auf die Hauptfrage, inwieweit die dauernd deformierte Form plastischer Substanzen mit der Form elastischer Substanzen übereinstimmt. Von plastischen Substanzen konnte Wachskolophonium am genauesten gemessen werden, dann Eisen, Kupfer, Paraffin. Daneben wurden für qualitative Beobachtung Messing, Picein, Butter verwandt. Bei den Versuchen darf die Biegung nicht zu schnell erfolgen, damit sich wirklich jeweils die kleinen Deformationen ausgleichen. Die hierzu erforderliche Zeit ist natürlich je nach dem Grad der Plastizität verschieden. Andererseits darf bei ganz weichen Substanzen, wie Butter bei Zimmertemperatur oder Wachskolophonium bei einer etwas höheren Temperatur, die von dem Mischungsverhältnis Wachs zu Kolophonium abhängt, der Vorgang der Biegung nicht zu viel Zeit in Anspruch

[1]) Grenzdeformation, vgl. F. Auerbach, l. c. S. 833.

[2]) Das ist z. B. recht schwierig zu erfüllen in dem theoretisch sehr einfachen Fall der Kompression eines Prismas durch Druck auf zwei gegenüberliegende Flächen. Hier verhindert nämlich bei der üblichen Ausführung des Versuches die äußere Reibung die Ausdehnung der beiden gepreßten Flächen, und die Gestalt des deformierten Körpers ist nicht die einfache, welche die Theorie erwarten läßt. Das wurde theoretisch und experimentell von E. Hungerer nachgewiesen.

nehmen, oder genauer die elastischen Kräfte müssen stets groß sein, verglichen mit der Schwerkraft und mit den Oberflächenspannungen.

Für die Durchbiegung eines Prismas ist eine exakte Theorie von H. Lamb[1]) ausgearbeitet worden. Diese gilt nicht nur für dünne Platten oder nur für Balken und für kleine Krümmungen, sondern umfaßt die verschiedenen möglichen Fälle bei starker Durchbiegung eines Prismas und erlaubt daher ohne Vernachlässigung und mit genauer Kenntnis der Größen der durch vereinfachende Annahmen entstehenden Fehler zu rechnen.



I. Prüfung der einfachen Beziehung zwischen den beiden Hauptkrümmungen. Das Verhältnis r/ϱ der beiden Hauptkrümmungen eines gebogenen Prismas ist bekanntlich angenähert gleich σ, der Konstanten von Poisson, wenn die Dicke der Platte klein ist, verglichen mit dem Radius, oder genauer, wenn r der Hauptkrümmung groß ist gegen $b^2 : h$. Dabei soll die halbe Länge klein sein gegen r und ϱ; b ist die halbe Breite, h der Zahlenwert der halben Dicke des plattenförmigen Prismas. Genauer gilt, wie man leicht nach Love[2]) ableiten kann, die folgende Formel:

$$-\left(\frac{r}{\varrho}\right)_{x=-h} = \frac{\sigma r^2}{(r-\sigma h)^2} \approx \sigma\left(1 + \frac{2\sigma h}{r}\right),$$

falls die Dicke $d = 2h$ nicht mehr gegen den Krümmungsradius r zu vernachlässigen ist. r/ϱ wird also z. B. an der oberen Fläche ($x = -h$ oben) eines an den Enden nach unten im Sinne positiver x durchgebogenen dickeren Prismas größere Werte als die Poissonsche Konstante σ annehmen. Nach Lamb umgeformt, erhält man für b, wobei b^2/h nicht sehr klein ist, verglichen mit r, ebenfalls in erster Annäherung:

$$-\frac{r}{\varrho} = \frac{\sigma r^2}{r^2 + \frac{\sigma^2 b^2}{4}}.$$

Wenn sowohl b^2 wie h nicht sehr klein sind, verglichen mit r, so hat man angenähert:

$$-\frac{r}{\varrho} = \frac{\sigma r^2}{(r-\sigma h)^2 + \frac{\sigma^2 b^2}{4}}.$$

---

[1]) H. Lamb, Proc. Manchester Lit. Phil. Soc. 1890, S. 216.

[2]) A. E. H. Love, Lehrbuch d. Elastizität, übers. v. Timpe 1907, S. 379.

Vorausgesetzt ist, daß σ bei der Dehnung seinen Wert nicht ändert. Hieraus wurde σ durch Näherungsverfahren nach der folgenden Formel berechnet und mit dem in der Literatur angegebenen Werte verglichen.

$$\sigma = \frac{q r^2}{r^2 + 2 q r h} + \sigma^2 \cdot \frac{q\left(h^2 + \frac{b^2}{4}\right)}{r^2 + 2 q r h}.$$

Hierin ist q Abkürzung für $-r : \varrho$.

Die folgende Tabelle gibt Mittelwerte von Messungen, die bei angenähert gleichbleibendem r, das in der Tabelle angegeben ist, vorgenommen wurden. Die Messungsfehler betragen $\pm$ 0,2 mm. Die Längen sind in Zentimetern ausgedrückt. Bei den plastischen Substanzen sind die Messungen an dem dauernd deformierten spannungslosen Körper ausgeführt worden, nur bei Kautschuk unter Spannung. Hartkupfer, Messing, Eisen waren plastisch gebogen.

	Kautschuk		Messing	Hartkupfer	Paraffin	Eisen	Wachs-kolo-phonium
$2b$ . . .	9,7	9,7	2,5	3,04	2,48	1,78	2,6
$2h$ . . .	7,0	7,0	0,41	0,4	1,90	0,99	1,4
r	18,0	22,0	5,9	11,0	8,0	5,3	4,1
r/ϱ . . .	0,55	0,59	0,32	0,40	0,50	0,40	0,35
σ (ber.) .	0,46	0,51	0,32	0,40	0,44	0,37	0,32
σ aus Lit.	0,47	—	0,35	0,37	0,50	0,32 [1])	—

Der Krümmungsradius wurde an den oberen Kanten der Seitenfläche über ein endliches Stück von etwa $^1/_5$ der Länge, in der Mitte des Prismas gemessen. Die Länge $2s$ der Sehne zwischen zwei geeigneten Punkten der Randkurve wurde gemessen, ebenso die Länge w der Senkrechten vom Mittelpunkt dieser Sehne bis zur Randkurve. Hieraus läßt sich der Krümmungsradius berechnen. Es ist $r = \frac{s^2 + w^2}{2w}$ [2]). Die obigen Zahlen zeigen, daß für die plastische, schließlich spannungslose Deformation die theoretische Beziehung innerhalb derselben Fehlergrenzen gilt wie für völlig elastischen Kautschuk.

Selbstverständlich gilt die übliche Annahme, daß σ den Wert 0,5 nicht übersteigen kann, nur für kleine Deformationen. Eine elementare

[1]) Hier trifft die Voraussetzung r groß gegen $b^2 : h$ nicht mehr genügend zu.

[2]) Analog ist $\varrho = \frac{s^2 + e^2}{2e}$.

Betrachtung, wie sie zuerst K. W. Röntgen[1]) angestellt hat, ergibt, wenn die Kompressibilität klein bleibt, verglichen mit den Deformationen unter Spannung:

$$\sigma = \frac{1}{\Delta l}\left(1 - \sqrt{\frac{1}{1+\Delta l}}\right).$$

Hierbei ist ein Würfel von der Kantenlänge 1 parallel der einen Kante um die endliche Strecke Δl verlängert worden. Sein Volumen 1 sei dabei nicht verändert, also $(1+\Delta l)(1-\sigma\Delta l)^2 = 1$.

Die Formel gibt für:

Δl .	+ 0,001	+ 0,01	+ 0,1	+ 0,5	+ 1	− 0,001	− 0,1	− 0,5	− 0,9
σ . .	0,50	0,50	0,46	0,37	0,09	0,50	0,54	0,82	2,4

Die Werte für große Δl von etwa 0,5 ab gelten auch für kompressible Substanzen, da die verhältnismäßig geringe Kompressibilität sich bei großen Werten von 1 nicht mehr wesentlich bemerkbar macht. Doch gibt es nur wenig Substanzen, worunter aber gerade der hier untersuchte Kautschuk, bei denen unter Spannung ohne plastischen Ausgleich so große Deformationen wie 0,3 der ursprünglichen Länge möglich sind, ohne daß die Elastizitätsgrenze überschritten wird.

II. Prüfung der Gleichungen für bestimmte Verschiebungen

Es sei b die halbe Breite der Platte, h die halbe Dicke. Man bezeichnet dann mit r den Radius des Kreiszylinders, zu dem die Platte gebogen wird, also den Hauptkrümmungsradius, der exakt aus der Krümmung der Mittellinie in der Platte bestimmt werden sollte. Die Mittellinie ist die Verbindungslinie der Schwerpunkte der einzelnen Querschnitte. Mit e (vgl. Figur auf S. 907) wird der Abstand eines Punktes, z. B. an der oberen wahren Begrenzungsfläche der gebogenen Platte, von einer (oberen) gedachten, durch r gegebenen Kreiszylinderfläche bezeichnet.

Man hat nach Lamb als fundamentale Differentialgleichung des Problems

$$\frac{h^2}{3}\frac{d^2}{dy^2}\left(\frac{d^2e}{dy^2} - \frac{\sigma}{r+e}\right) + \frac{1-\sigma^2}{r}\left(\varepsilon + \frac{e}{r}\right) = 0,$$

worin ε die Dehnung der Mittellinie, y die Koordinate ist in Richtung von b, vom Koordinatenanfangspunkt im Schwerpunkt der Platte nach vorn, x in Richtung von h nach unten, ε nach rechts positiv gemessen

[1]) K. W. Röntgen, Pogg. Ann. 9, 601, 1876.

wird. Man erhält dann durch einfache Umformung der von Lamb gegebenen Gleichungen

$$e + A = A \cos m y \cosh (m y) + B \sin m y \sinh (m y).$$

A ist $= \varepsilon r$, $\frac{e}{r}$ wird vernachlässigt gegen 1.

Hierin gilt e für $z = 0$ und $x = 0$[1]). Die Größen A und B haben folgende Bedeutung:

$$A = -\frac{\sigma}{m^2 r} \frac{\sin m b \cosh (m b) - \cos m b \sinh (m b)}{\sinh (2 m b) + \sin 2 m b},$$

$$B = \frac{\sigma}{m^2 r} \frac{\sin m b \cosh (m b) + \cos m b \sinh (m b)}{\sinh (2 m b) + \sin 2 m b}.$$

Hierin ist $m^4 = \frac{3}{4} \frac{1 - \sigma^2}{h^2 r^2}$.

1. Nehmen wir zunächst den Fall, daß r ziemlich groß gegen $\frac{b^2}{h}$ ist, so entspricht dies dem Fall, der die oben (vgl. S. 907) erwähnte Beziehung für σ gab. Dann ist $m b$ klein und $\cos m b = \cosh (m b) = 1$. Setzt man danach in die Gleichung für e an Stelle der trigonometrischen und hyperbolischen Funktionen die unendlichen Reihen und vernachlässigt gemäß der Annahme höhere Potenzen von $m b$, so hat man

$$\sinh x = x + \frac{x^3}{3!}, \quad \cosh x = 1 + \frac{x^2}{2!}, \quad \sin x = x - \frac{x^3}{3!}, \quad \cos x = 1 - \frac{x^2}{2}.$$

Es ist $e + \varepsilon r$ in der Mitte für $z = 0$, $x = 0$ gleich $\frac{\sigma y^2}{2 r}$. Alle Messungen erfolgten am Rand, also für $y = b$. Alle im folgenden verwandten Formeln sind dementsprechend spezialisiert. Hierfür gilt die folgende Tabelle:

	Kautschuk $\sigma = 0{,}47$ $h = 4{,}85$; $b = 3{,}5$			Wachskolophonium $\sigma = 0{,}36$ $h = 0{,}8$; $b = 1{,}36$	
r	28	21	14,5	3,78	2,81
e (ber.)	0,09	0,135	0,195	0,09	0,10
e (beob.)	0,10	0,135	0,165	0,07	0,08

[1]) Es konnte e allerdings nur für $x = -h$ gemessen werden; aber der Unterschied darf zunächst vernachlässigt werden. Alsdann ist es gleichgiltig, ob man die Sehne $2s'$ durch den tiefsten Punkt des Hauptschnitts parallel b legt und ob man dann $\| x$ die Höhendifferenz zwischen dem oberen Randpunkt des Schnittes und der Sehne mißt und dadurch ϱ bestimmt, oder ob man die Sehne durch die zwei Randpunkte legt und in der Mitte den Abstand e von der Sehne nach unten mißt, wie auf der Zeichnung (S. 907) angegeben.

Zwar ist r nicht sehr groß gegen $b^2 : h$, aber in Anbetracht der Messungsungenauigkeiten, die z. T. $\pm$ 15 Proz. betragen, genügt die Berechnung nach der einfachen Formel.

Die obigen Zahlen zeigen, daß für die plastische, dauernd spannungslose Deformation die theoretische Beziehung innerhalb derselben Fehlergrenzen gilt wie für völlig elastischen Kautschuk.

2. Es sei r klein gegen $\frac{b^2}{h}$, dann ist $m\,b$ groß. Nun gelten allgemein die Beziehungen

$$\sin\alpha + \cos\alpha = 2\sin\left(\alpha + \frac{\pi}{4}\right); \qquad \cos\alpha - \sin\alpha = 2\cos\left(\alpha + \frac{\pi}{4}\right),$$

$$\sinh\alpha = {}^1/_2(e^\alpha - e^{-\alpha}); \qquad \cosh\alpha = {}^1/_2(e^\alpha + e^{-\alpha}).$$

Wenn daher α groß ist, wird $\sinh\alpha = {}^1/_2 e^\alpha$. Ferner kann dann $\sin 2\alpha$ gegen $e^{2\alpha}$ vernachlässigt werden. Berücksichtigt man dies, ergibt die Gleichung für e:

$$e + \varepsilon r = \frac{\sigma h}{\sqrt{3(1-\sigma^2)}} \qquad \text{oder} \qquad e \approx \frac{\sigma h}{\sqrt{3(1-\sigma^2)}}.$$

In diesem Falle bleibt also die antiklastische Aufbiegung e selbst an den Rändern $y = \pm b$ gering und ist, da ε immer klein ist, von r nahezu unabhängig. Nach innen nimmt sie außerdem sehr schnell ab.

	Kautschuk $b = 5{,}10$; $h = 0{,}39$; $\frac{b^2}{h} = 66{,}5$					$b = 1{,}3$ $h = 0{,}37$ $\frac{b^2}{h} = 4{,}6$
r	0,58	6,6	6,0	4,8	3,9	2,7
e (ber.)	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,11
e (beob.)	0,13	0,13	0,13	0,13	0,12	0,13

	Messing $b = 1{,}25$; $h = 0{,}205$; $\frac{b^2}{h} = 7{,}5$		Hartkupfer $b = 1{,}52$ $h = 0{,}20$ $\frac{b^2}{h} = 11{,}5$	Wachskolophonium $b = 1{,}36$; $h = 0{,}36$; $\frac{b^2}{h} = 5{,}2$		
r	5,9	3,5	6,4	1,4	1,65	1,76
e (ber.)	0,04	0,04	0,04	0,08	0,08	0,08
e (beob.)	0,04	0,06	0,06	0,11	0,12	0,10

Es zeigte sich also auch hier Übereinstimmung der Ergebnisse des Experiments mit denen der Theorie, bei den plastisch deformierbaren Substanzen ebenso wie beim elastischen Kautschuk.

	Kautschuk $b = 1{,}3$; $h = 0{,}37$; $\frac{b^2}{h} = 4{,}5$		Paraffin $b = 1{,}58$ $h = 0{,}725$ $\frac{b^2}{h} = 3{,}47$
r	4,0	13,7	3,9
ϱ (ber.)	0,085	0,24	0,13
ϱ (beob.)	0,09	0,35	0,09

	Messing $\sigma = 0{,}35$		Hartkupfer $\sigma = 0{,}37$		Eisen $\sigma = 0{,}32$				
b	1,25	1,51	1,51	1,51	2,45	2,45	1,00	1,0	0,89
h	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,24	0,24	0,50
r	3,5	5,9	6,4	11,0	5,0	6,5	3,1	3,2	5,3
$r : b^2/h$	0,46	0,78	0,56	0,96	0,16	0,22	0,3	0,94	3,4
$r : \varrho$ (beob.) . .	0,29	0,32	0,34	0,40	0,10	0,12	0,28	0,29	0,40
$r : \varrho$ (ber.) . . .	0,30	0,33	0,33	0,37	0,10	0,11	0,29	0,31	0,32
$2s'$ (beob.) . .	2,50	2,50	3,00	2,95	4,90	4,90	1,90	1,90	1,60

	Paraffin $\sigma = 0{,}50$			Wachskolophonium $\sigma = 0{,}36$					
b	1,65	1,86	1,24	1,36	1,36	1,28	1,28	1,28	1,36
h	0,3	0,67	0,95	0,36	0,36	0,59	0,59	0,59	0,8
r	3,2	3,65	8,0	1,4	1,7	2,22	3,10	3,85	3,78
$r : b^2/h$	0,36	0,70	5,0	0,28	0,34	0,80	1,12	1,20	1,62
$r : \varrho$ (beob.) . .	0,10	0,25	0,50	0,20	0,23	0,28	0,29	0,30	0,37
$r : \varrho$ (ber.) . . .	0,09	—	0,50	0,17	0,19	0,29	0,31	0,35	0,36
$2s'$ (beob.) . .	3,25	3,70	2,45	2,45	2,50	2,50	2,70	2,50	2,40

	Kautschuk $\sigma = 0{,}47$									
b	5,10	5,10	5,10	3,25	3,25	3,25	3,25	3,25	2,23	2,23
h	0,39	0,39	0,39	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,38	0,38
r	3,87	4,79	5,52	2,43	3,00	3,94	4,33	5,6	2,6	3,23
$r : b^2/h$	0,06	0,072	0,08	0,08	0,10	0,12	0,14	0,18	0,20	0,24
$r : \varrho$ (beob.) . .	0,03	0,05	0,06	0,08	0,11	0,16	0,18	0,22	0,26	0,28
$r : \varrho$ (ber.) . . .	0,03	0,048	0,06	0,07	0,10	0,15	1,17	0,21	0,20	0,24
$2s'$ (beob.) . .	10,05	10,05	10,05	6,30	6,30	6,35	6,35	6,40	4,15	4,20

	Kautschuk $\sigma = 0{,}47$								
b	2,23	2,23	1,3	1,3	4,8	4,8	4,8	3,5	3,5
h	0,38	0,37	0,37	0,37	3,5	3,5	3,5	4,8	4,8
r	4,3	5,04	2,71	3,27	18,0	22,5	29,5	14,14	28,2
$r : b^2/h$	0,34	0,38	0,60	0,70	3,00	17,8	5,10	5,20	10,4
$r : \varrho$ (beob.) . .	0,31	0,33	0,49	0,54	0,55	0,59	0,66	0,68	0,69
$r : \varrho$ (ber.) . . .	0,28	—	0,49	0,54	—	—	—	0,67	—
$2s'$	4,25	4,25	2,35	2,20	9,15	9,25	9,40	6,48	6,70

3. Schließlich ist r vergleichbar mit b^2/h. Dann gelten alle zuerst erwähnten Formeln (für $y = b$) unverkürzt [1]). Die Berechnung ist ziemlich umständlich.

Die Theorie verlangt, daß sich bei stetiger Veränderung des Wertes $r : b^2/h$ die Werte von r/ϱ stetig ändern und sich dem obigen Werte nähern. Man sieht, daß dies bei den plastischen Substanzen geradeso zutrifft wie bei Kautschuk. Doch nicht nur qualitativ, auch quantitativ ist innerhalb der Fehlergrenzen der Messung Übereinstimmung da zwischen den beobachteten und den nach der klassischen Elastizitätstheorie berechneten Werten von r/ϱ.

Math.-phys. Institut der Universität Freiburg i. B.

[1]) Außerdem sind die Formeln von S. 907, sinngemäß zu berücksichtigen.

Über elektrische Anregung des Jodbandenspektrums und des Jodlinienspektrums[1]).

Von **Günther Carlo** und **Otto Oldenberg** in Göttingen.

(Eingegangen am 11. Februar 1925.)

Die bekannten fünf Bandenspektren des Jods gehören sämtlich dem neutralen Molekül an. Nach neuen Bandenspektren des Jods wird gesucht unter Versuchsbedingungen, unter denen die Bildung von Molekülionen J_2^+ leicht möglich erscheint. Nur eine schmale, schwache Bandengruppe bei 2700 Å.-E. wird gefunden. Hiernach wird eine geringere Stabilität des Ions J_2^+ bzw. seiner angeregten Zustände vermutet, als sie z. B. das Ion N_2^+ besitzt. An McLennans diffusen Jodbanden wird bei elektrischer Anregung in enger Kapillare eine Aufspaltung nachgewiesen. Das diffuse Band bei 3460 Å.-E. erscheint im elektrischen Strom in der Kapillare mit ganz ähnlicher Aufspaltung in eine lange Reihe von Einzelbanden wie bei Fluoreszenz mit hohem Fremddruck. Das Linienspektrum des Jodatoms wird in einem noch nicht untersuchten Bereich ausgemessen.

Die unmittelbarste Unterscheidung zwischen dem Spektrum des neutralen Atoms und dem des ionisierten Atoms ist experimentell — ohne Zuhilfenahme atomtheoretischer Sätze — W. Wien[2]) gelungen. Er schoß im höchsten Vakuum einen Kanalstrahl quer durch ein elektrisches Feld; so konnte er das Spektrum der nicht abgelenkten neutralen Atome absondern von dem der im Felde abgelenkten ionisierten Atome. Die entsprechende Unterscheidung zwischen dem Bandenspektrum des neutralen Moleküls und dem des ionisierten Moleküls führte Wien nur an den lichtstarken Stickstoffbanden durch. In einer vorhergehenden Arbeit[3]), in der die zur Bandenstrahlung des Jodmoleküls gehörigen Elementarvorgänge untersucht wurden, ist die gleiche Frage für die bekannten fünf Bandspektren des Jods, dazu auch für ein bisher nicht bekanntes, beantwortet, sie alle sind neutralen Molekülen zuzuordnen; denn sie alle lassen sich intensiv in Fluoreszenz anregen, und zwar durch Einstrahlung von Wellenlängen, deren Energiewert $h\nu$ keinesfalls zum Losreißen eines Elektrons

---

[1]) Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen, Göttingen am 8. Februar 1925.

[2]) W. Wien, Ann. d. Phys. **69**, 325, 1922.

[3]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **25**, 136, 1924.

aus dem Molekülverband hinreicht. Gibt es außerdem ein Spektrum des Jodmolekülions J_2^+? In der vorhergehenden Arbeit konnte nur aus Literaturangaben geschlossen werden, daß ein solches Spektrum bisher nicht bekannt ist. Für unsere Kenntnis der Stabilität von Molekülen ist es deshalb von Interesse, systematisch durch Wahl geeigneter Anregungsbedingungen nach dem Spektrum des J_2^+ zu suchen. Das ist das erste Ziel der im folgenden dargestellten Versuche. Nur unter besonderen Bedingungen erschien ein schmales, lichtschwaches neues Bandenspektrum des Jods. Im Verlauf dieser Versuche, die ein Nebenergebnis einer Untersuchung sind, die nicht zum Ziel führte, wurde eine Struktur von Mc Lennans diffusen Jodbanden aufgefunden. Ferner wurde das Linienspektrum des Jodatoms in einem bisher nicht untersuchten Bereich ausgemessen.

1. Apparat. Da beim Stickstoff, wie Wien nachwies, die Banden des Molekülions N_2^+ insbesondere im kathodischen Glimmlicht auftreten, wurden an der gleichen Stelle der Entladung auch Banden des J_2^+ gesucht, und zwar wurde das Innere einer Zylinderkathode[1]) auf den Spalt des Spektrographen projiziert. Größere Reinheit des Joddampfes wurde in Röhren mit Außenelektroden erzielt, einem Glasrohr, dessen Kapillare in Längsdurchsicht durch ein Quarzfenster beobachtet wurde, und am besten in einer engen Quarzkapillare. Um hohe Elektronengeschwindigkeiten zu erzielen, wurde bei einigen Aufnahmen der Dampfdruck durch Kühlung eines Ansatzrohres auf etwa -5^0C herabgesetzt. Die Außenelektroden wurden parallel an die Selbstinduktion oder Funkenstrecke eines Schwingungskreises geschaltet. Als Spektrograph diente ein Quarzspektrograph von Hilger und für das kurzwellige Ultraviolett ein kleiner Quarzspektrograph mit Quarz-Flußspat-Achromaten; im Sichtbaren wurde subjektiv mit einem Glasspektroskop nach neuen Banden gesucht.

2. Aufsuchung eines neuen Bandenspektrums. Bei keinem Versuch wurde ein neues Jodspektrum gefunden, das an Intensität und Ausdehnung den Banden des N_2^+ vergleichbar ist. Vielmehr war statt der Umwandlung in ein neues Bandenspektrum im allgemeinen nur die Umwandlung in das Linienspektrum zu erzielen. Im Kathodenfall treten neben dem gewöhnlichen Bandenspektrum des Jodmoleküls lediglich Jodlinien auf, wie auch Liveing[2]) im Sichtbaren subjektiv beobachtete. Um größere Elektronengeschwindigkeiten zu erzielen, wurde die freie Weglänge

[1]) Vgl. F. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 902, 1916.
[2]) G. D. Liveing, Proc. of the Cambridge Philos. Soc. **12**, 341, 1902.

durch Herabsetzung des Druckes vergrößert[1]). Hierbei trat in der engen Quarzkapillare (Durchmesser etwa 0,15 mm) — neben dem gewöhnlichen Bandenspektrum und dem Linienspektrum — eine neue, wenig intensive Gruppe eng benachbarter diffuser Banden auf. Ihre Intensitätsmaxima haben die Wellenlängen:

2731, 2722, 2713, 2705, 2697, 2686.

In möglichst gereinigtem Dampf traten sie deutlich auf. Beim Ausfrieren des Joddampfes (Ansatzrohr auf — 15°C) verschwand das ganze Leuchten. Als mögliche Verunreinigungen wurden Luft und Kohlensäure in ganz der gleichen Anordnung untersucht; deren Spektrum zeigt diese Banden nicht. Deshalb ist wohl anzunehmen, daß diese schwache Bandengruppe dem Jodmolekül angehört. Jedoch entspricht ihre Ausdehnung und Intensität, verglichen mit den anderen Jodbanden, durchaus nicht der Bedeutung der Banden des N_2^+. Selbst wenn also diese schwachen Banden dem Ion J_2^+ angehören sollten — und das ist keineswegs durch die Versuche bewiesen —, so weist doch die geringe Bedeutung dieses Spektrums auf eine geringe Stabilität des Ions J_2^+, zum mindesten seiner angeregten Zustände hin. Vermutlich steht diese geringe Stabilität im Zusammenhang mit dem geringen Wert, 1,4 Volt, der Dissoziationsarbeit des Jodmoleküls. Andererseits ist die Existenz des Ions J_2^+ durch Wiens[2]) magnetische Kanalstrahlanalyse nachgewiesen.

3. Aufspaltung der diffusen Jodbanden. Im Verlauf der beschriebenen Versuche wurde eine deutliche Struktur des diffusen Jodbandenspektrums aufgefunden, das von Mc Lennan[3]) als ultraviolette, bis ins Blau reichende Jodfluoreszenz beschrieben ist. Interesse haben diese Banden vielleicht dadurch, daß ihr Aussehen und ihre Anregungsbedingungen sich durch die Bandentheorie bisher nicht deuten lassen. Ihr abweichendes Verhalten ist in vorhergehenden Arbeiten[4]) untersucht. Die Banden mit den langwelligen Grenzen bei 4800 Å und 3460 Å. aufgenommen in

---

[1]) Der Versuch beantwortet zugleich die Frage, ob der von Steubing beobachtete steile Intensitätsabfall bei 4800 reell ist, oder durch eine Eigenschaft der photographischen Platte vorgetäuscht. (W. Steubing, Ann. d. Phys. **64**, 673 1921. Vgl. auch W. Gerlach und F. Gromann, ZS. f. Phys. **18**, 240, 1924 und W. Gerlach, Phys. ZS. **24**, 467, 1923.) Subjektive Beobachtung zeigt — insbesondere bei nicht zu niederem Druck — deutlich den schroffen Intensitätsabfall.

[2]) W. Wien, Ann. d. Phys. **33**, 911, 1910.

[3]) J. C. Mc Lennan, Proc. Roy. Soc. (A) **88**, 289, 1913; **91**, 23, 1915.

[4]) Siehe die neuerdings von M. Born und J. Franck vorgeschlagene Deutung dieses Spektrums durch die Annahme von nicht voll gequantelten Molekülen bei Molekülbildung und Zerfall (Quasimolekeln). ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

der engen Quarzkapillare, zerfallen in eine Reihe eng benachbarter, etwa äquidistanter Einzelmaxima. Ihre Wellenlängen (± 2 Å) sind:

4158 (?),	4138,	4122,	4105,	4089,	4075,	4060,	4044.
	4028,	4012,	3997,	3981,	3965,	3950.	
3446,	3442,	3437,	3432,	3427,	3422,	3417,	3412,
3407,	3401,	3396,	3391,	3384,	3378,	3373,	3367,
3361,	3352,	3339,	3327,	3315,	3304,	3292,	3282,
			3272,	3262.			
	3180,	3174,	3167,	3160,	3154,	3150.	

Mit dieser Struktur der diffusen Banden im elektrischen Strom ist vermutlich die Struktur anderer Teile dieser Banden gleichartig, die gelegentlich in Fluoreszenz beobachtet wurde[1]). Im Gebiet 3361 bis 3262 Å liegen die Abweichungen gegen die Fluoreszenzbeobachtungen innerhalb unserer Fehlergrenzen. Der Abstand der Linien in diesem Gebiet ist etwa 11 Å $=$ 100 cm^{-1}, sinkt jedoch nach längeren Wellen von 3361 an plötzlich auf 5,5 Å $=$ 50 cm^{-1} herab.

Die Hauptmaxima, deren Wellenlängen früher auf Grund von Fluoreszenzaufnahmen mitgeteilt sind, haben weit größere Abstände, in diesem Bereich etwa 80 Å.-E., entsprechend 500 cm^{-1} (bei elektrischer Anregung verschieben sich diese diffusen Maxima etwas). Da dies dieselbe Größenordnung ist, die sich für das Kernschwingungsquant des Jodmoleküls im Normalzustand (215 cm^{-1}) aus den Resonanzserien im Sichtbaren und im fernen Ultraviolett ergeben hat, so liegt es nahe, auch die Aufspaltung dieser beiden Reihen, die grobe von 500 cm^{-1} und die neu beobachteten feinen von 100 cm^{-1} und 50 cm^{-1}, aufzufassen als herrührend von Kernschwingungsquanten.

Die gleichen Aufnahmen (reines Jod, elektrische Anregung in enger Quarzkapillare) zeigen die Struktur des Bandes unterhalb 3460, die früher mit noch weit größerer Deutlichkeit in der Fluoreszenz des Joddampfes mit hohem Fremddruck nachgewiesen wurde, die Reihe etwa äquidistanter Banden mit einem Abstand ebenfalls von etwa 100 cm. Dieser Zerfall in Einzelmaxima diente früher als Nachweis dafür, daß dies Band dem Molekül angehört und nicht als Elektronenaffinitätsspektrum des Jodatoms aufgefaßt werden darf, wenn hierfür auch andere Gründe überzeugend zu sprechen schienen. Dieser Nachweis des im reinen Joddampf auftretenden Zerfalls in Einzelbanden bestätigt die Behauptung, daß der Zerfall eine spezifische Eigenschaft des Jods ist, und nicht etwa bedingt

[1]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 3, 1923.

Tabelle 1.

λ_I	I	λ_{II}	λ_K	I_K	λ_I	I	λ_{II}
3301,9	3 doppelt	+	3302,55	5_{II}	2837,0	2	
—	—	+	3300,63		2830,8	2	
3288,8	3		3288,44	$1_I 6_{II}$	2824,8	1	
3280,8	4–5 Ag [1])(?)		—	—	2789,6	2	
3274,0	5—6		3273,77	5_I	2765,9	2	+
3256,6	2—3		3256,56	$4_I 3_{II}$	2730,3	2—3	+
3247,7	7		—	—	2712,2	3	+
3233,5	1		—	—	2701,4	1	+
3225,3	1		3225,06	5_I	2698,7	2	+
3210,5	1		3210,63	6_{II}	2688,7	3—4	+
3200,5	1		3200,56	6_I	2674,7	3—4	+
3194,5	3—4		3194,11	$2_I 6_{II}$	2652,1	3—4	
3181,8	3—4		3181,81	4_I	2636,7	3—4	+
3175,2	3—4	+	3175,29	$4_{I\,II}$	2614,7	2	+
3158,4	3—4	+	3158,82	6	2605,4	1	
3153,7	3		3154,32	$6_{I\,II}$	2593,6	4	+
3152,2	3		3152,30	6_I	2588,8	3	+
3102,7	1	+	3102,69	$6_{I\,II}$	2587,0	2	+
3088,7	2—3		3088,35	6_I	2583,0	5	+
3082,6	3		3083,00	3_I	2567,8	2—3	
3079,0	5	+	3078,91	$3_{I\,II}$	2566,5	4	+
3069,7	3—4		3069,47	5_I	2564,6	2—3	+
3055,9	4	+	3055,35	3_I	2562,6	3	+
3051,0	1		—	—	2546,8	3—4	
3038,5	3		3038,56	3_I	2534,3	2	+
3021,5	3	+	—	—	2528,6	2	
2994,3	4	+	—	—	2524,2	2—3	
2988,3	3		—	—	2516,2	3—4	
2961,1	1		—	—	2514,4	2—3	
2959,0	3—4	+	—	—	2506,9	2—3	
2948,9	2		—	—	2495,0	1	+
2942,9	1		—	—	2492,2	2—3	
2937,6	1		—	—	2489,5	2	
2931,5	5		—	—	2475,5	1	
2925,4	1		—	—	2464,7	2—3	+
2917,6	5		—	—	2462,6	2—3	
2906,6	1		—	—	2446,3	1	+
2889,6	2—3		—	—	2434,8	1	
2882,3	2	+	—	—	2419,5	2	+
2878,8	5	+	—	—	2375,8	3	
2873,3	2		—	—	2298,8	2	
2847,0	2		—	—	2062,2	10	+ [2])

[1]) Die früher lediglich auf Grund fremder Wellenlängenmessungen ausgesprochene Angabe (ZS. f. Phys. **25**, 158, 1924), daß Quarzglas bei hoher Erhitzung Spuren von Silber ausscheiden kann, wird durch den von Miethe und Stammreich neuerdings geführten chemischen Nachweis von Silber im Quarzglas (Naturwissensch. **12**, 744, 1924) bestätigt.

[2]) In der vorhergehenden Arbeit (ZS. f. Phys. **25**, 157, 1924) wurde folgender Elementarvorgang gesucht: Durch Zusammenstoß herbeigeführte Zerspaltung des hoch angeregten Moleküls J in ein angeregtes und ein nicht angeregtes Atom. Bei

durch Gaszusatz, wenn auch in Fluoreszenz der Zerfall nur mit Gaszusatz hervortritt.

4. Jodlinienspektrum. Die Arbeit, die ursprünglich ein anderes Ziel hatte, ging aus von der Untersuchung des Jodatomspektrums, das in einem Quarzrohr bei thermischer Dissoziation des Joddampfes (Erhitzung auf 1000 bis 1100°C) mit Außenelektroden angeregt wurde. Der Druck wurde durch einen Rohransatz, der auf Zimmertemperatur oder darunter gekühlt war, konstant gehalten. Nach dieser Methode hat Landau-Ziemecki[1]) das Jodatomspektrum untersucht. Da er unterhalb 3000 Å.-E. nur wenige Linien angibt, sei hier eine vollständigere Ausmessung mitgeteilt. Weitere Aufnahmen wurden, wie beschrieben, mit einer Quarzkapillare ohne Erhitzung hergestellt. Die Intensitätsangaben und Wellenlängen [als Normale dienten Zn-Funkenlinien, gemessen von Eder und Valenta[2])] beziehen sich auf die Aufnahme mit thermisch dissoziiertem Joddampf. Tabelle 1 gibt unter λ_I die neu gemessene Linie, unter I_I ihre Intensität. Ein + -Zeichen unter λ_{II} besagt, daß die Linie auch in der Quarzkapillare beobachtet wurde. Unter λ_K und I_K sind Wellenlängen und Intensitäten nach Messungen von Konen[3]) aufgeführt. Die geringen Differenzen stehen mit unserer Meßgenauigkeit im Einklang (etwa 0,1 bis 0,3 Å).

Für die Anschaffung des Quarzgeräts schulden wir der Helmholtzgesellschaft Dank.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

---

der Anregung der Moleküle durch Einstrahlung von λ 1849 (entsprechend 6,7 Volt) konnten, da die Dissoziationsarbeit des Jodmoleküls 1,4 Volt beträgt, angeregte Atomzustände mit einer Höchstenergie von 5,3 Volt, entsprechend 2340 Å.-E., erwartet werden. Im fluoreszierenden Joddampf mit Fremdgas wurden demnach Linien der Absorptionsserie des Jodatoms mit längerer Welle als 2340 gesucht. Der Erfolg war negativ. Das erscheint jetzt selbstverständlich, da nach v. Angerer und Joos (Ann. d. Phys. **74**, 743, 1924) oberhalb 2300 keine Absorptionslinien des Jodatoms liegen. Vielmehr scheint die früher (ZS. f. Phys. **18**, 7, 1923) nachgewiesene intensive Jodlinie 2062,2 nach Gerlach und Gromann (Naturwissensch. **12**, 578, 1924) und neuerdings Ch. Füchtbauer, F. Waibel und E. Holm (ZS. f. Phys. **29**, 367, 1924) die Grundlinie der Absorptionsserie zu sein.

[1]) St. Landau-Ziemecki, Phil. Mag. **44**, 651, 1922.

[2]) Eder und Valenta, Atlas typischer Spektren.

[3]) H. Konen, Wied. Ann. **65**, 257, 1898; s. auch R. W. Wood und M. Kimura, Astrophys. Journ. **46**, 181, 1917.

Die Lichtgeschwindigkeit im Vorlesungsversuch.

Von **R. Pohl** in Göttingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1925.)

Die Lichtgeschwindigkeit ist eine so fundamentale Naturkonstante, daß ihre Messung im Kolleg über Experimentalphysik berechtigt ist. Bei der üblichen Hörerzahl dieser Vorlesung kommt nur ein Verfahren in Betracht, bei dem die Erscheinung von einem größeren Kreise gleichzeitig beobachtet werden kann. Das Foucaultsche Verfahren mit dem rotierenden Spiegel läßt diese Bedingung unschwer erfüllen. Man hat nur der sonst bekannten Anordnung einen kleinen Kunstgriff hinzuzufügen: Man stellt neben den als Lichtquelle dienenden Spalt einen Spiegel S, der das „verspätet“ zurückkehrende Licht seitlich neben dem Spalte auffängt und auf eine Mattscheibe M wirft. Dabei erhält der Spiegel die in Fig. 1 ersichtliche Abschrägung. Sie bewirkt, daß bei kleiner Drehzahl und kleiner seitlicher Ablenkung nur der mittelste Teil des Spaltes als Lichtpunkt auf der Mattscheibe erscheint. Bei steigender Drehzahl und Verschiebung wird ein wachsender Bruchteil der Spaltlänge reflektiert, und das Längerwerden des Bildes läßt die seitliche Ablenkung mit großer Deutlichkeit hervortreten. Die Abschrägung des Spiegels ist nach der erreichbaren Ablenkung zu bemessen. Die Fig. 1 zeigt in halbem Maßstab den hier für 3 bis 4 mm Seitenverschiebung benutzten Spiegel. Die Anordnung des Strahlenganges muß sich nach dem verfügbaren Raum und den gerade vorhandenen Hilfsmitteln richten. Die Fig. 2 gibt

Fig. 1.

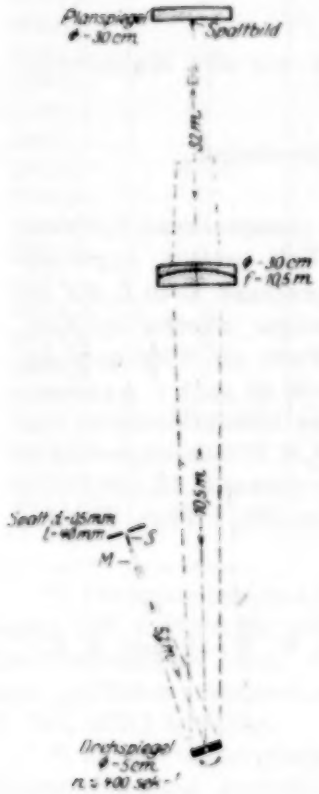


Fig. 2.

die Abmessungen der hier bewährten Anordnung. Obwohl der Drehspiegel für die abbildende Linse zu klein ist, genügt schon eine 5-Amp.-Bogenlampe als Lichtquelle, um die Erscheinung in recht eindrucksvoller Weise etwa 30 Hörern gleichzeitig vorzuführen.

Ich benutze diese Gelegenheit, um Herrn Kollegen Villiger, Leiter der Astro-Abteilung von Carl Zeiss in Jena, für seine mir seit Jahren erwiesene freundliche Hilfe meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Göttingen, Erstes physik. Institut der Universität, Februar 1925.

Zur Prüfung des Quanten-Äquivalentgesetzes an einigen Halogensilberemulsionen.

Von **J. Eggert** und **W. Noddack** in Charlottenburg.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1924.)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen (über Bromsilberemulsionen) wird eine reine Chlorsilber- und eine Auskopieremulsion auf ihr Quantenäquivalent für die Wellenlängen 436, 405 und 365 mμ untersucht; der Befund wird mit den früheren Beobachtungen verglichen. In ähnlicher Weise wird die bei Vorbelichtung auftretende Grünempfindlichkeit des Halogensilbers studiert.

In einer früheren Untersuchung [1]) haben wir uns mit der Substanz und der Masse des latenten Bildes von Bromsilberemulsionen beschäftigt. Die vorliegende Arbeit behandelt den gleichen Gegenstand für andere Halogensilberemulsionen.

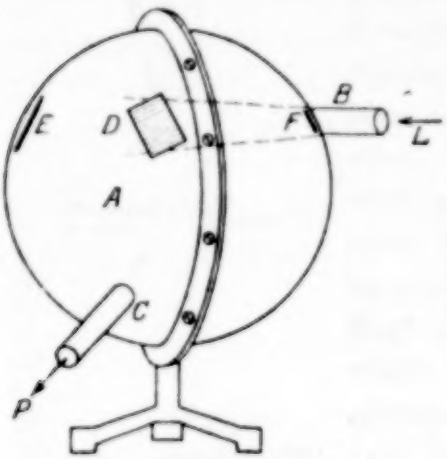


Fig. 1. Photometerkugel.

Das für die Versuche verwendete Plattenmaterial wurde uns wiederum von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zur Verfügung gestellt. Die Platten besaßen eine Fläche von 400 cm². Die Zusammensetzung der einzelnen Emulsionen wird später näher beschrieben.

Hinsichtlich der Energiemessung und der Lichtquellen verweisen wir auf unsere frühere Arbeit. Nur auf einen Punkt möchten wir, infolge einiger an uns gerichteter Fragen, hier noch näher eingehen. Er betrifft die Absorptionsmessung an unseren dispersen Systemen, die wir unter anderen Methoden mit Hilfe der Ulbrichtschen Photometer-Kugel anstellten.

Die Kugel *A*, die in Fig. 1 abgebildet ist, besitzt einen Durchmesser von etwa 40 cm. Sie ist durch Lösen einiger Schrauben leicht auseinander zu nehmen und hat im Innern einen Überzug von Magnesiumoxyd. Die beiden Rohransätze *B* und *C* haben folgenden Zweck: Durch *B* fällt paralleles Licht *L* in das Kugelinnere, an *C* wird bei *P* das Photometer angesetzt, mit dem man die Flächenhelligkeit der inneren

[1]) ZS. f. Phys. **20**, 299, 1923; Berichtigung **21**, 264, 1924.

Kugeloberfläche durch Vergleich mit einer konstanten Lichtquelle bestimmt. Die Messungen selbst, die bei den früher angegebenen Wellenlängen stattfanden, verliefen folgendermaßen: Zuerst wird bei *D* (an zwei geweißten Spangen), oder bei *E* ein Magnesiumoxydschirm angebracht und die Wandhelligkeit im Kugelinnern ermittelt. Sodann wird bei *D* oder *E* die zu untersuchende Trockenplatte eingesetzt, die vorher mit schwarzem Samt hinterlegt ist, um so an der veränderten Wandhelligkeit die reflektierte Energie zu gewinnen. Beide Messungen ergaben praktisch dieselben Helligkeitswerte. Schließlich wird bei *F* ein kreisrundes Plattenstück eingeschaltet, das nur das von der Platte diffus durchgelassene Licht in das Kugelinnere treten läßt. Zur Kontrolle der beiden letzten Werte kann auch bei *D* eine Platte ohne schwarze Hinterlegung gestellt werden. Die Differenz dieser Energie (die annähernd gleich der Summe von reflektierter und durchgelassener Energie ist) und der einfallenden, ist gleich der gesuchten absorbierten Energie. Der Vorteil dieser Methode, die wegen des ständigen Auswechselns der bei starker blauer Belichtung rasch anlaufenden Platten etwas unbequem arbeitet, ist der, daß man einen vergleichbaren Integralwert der immer diffus nach allen Seiten ausgestrahlten Energie bestimmt. Außerdem wurden die Ergebnisse des Verfahrens, wie früher angegeben, mit den Ermittlungen einer photographischen und einer energetischen Methode kontrolliert.

1. Reine Chlorsilbergelatineemulsion

Als erstes Versuchsobjekt diente eine reine Chlorsilberplatte, die 0,49 mg Ag und 1,17 mg Gelatine cm^{-2} enthielt. Ihre Herstellung wurde so geleitet, daß ihre Eigenschaften (Korngröße, Silbergehalt, Gelatineart, Gußdicke usw.) sich möglichst ebenso verhielten, wie die der früher untersuchten Reproduktionsplatte. Diese besaß einen Silbergehalt von 0,42 mg cm^{-2} und einen Gelatinegehalt von 1,10 mg cm^{-2}.

Die Ergebnisse von reflektierter, durchgelassener und absorbierter Energie bei den Chlorsilberplatten zeigt Tabelle 1. Daneben sind nochmals die Werte der korrespondierenden Bromsilberemulsion (Tabelle 6 der früheren Arbeit) wiedergegeben.

Die Absorption der zur Emulsionsherstellung in beiden Fällen verwandten Gelatine — an einer Scheibe von 1,57 mm Dicke beobachtet —, ist aus der ebenfalls schon mitgeteilten Tabelle 2 zu ersehen.

Zur Bestimmung der wahren Chlorsilberabsorption der Platte beschritten wir den gleichen Weg wie früher bei den Bromsilberschichten.

Tabelle 1. Optische Daten zweier ähnlicher Emulsionen von Chlor- und Bromsilber.

	Chlorsilberemulsion			Bromsilberemulsion		
λ ($m\mu$)	Reflexion Proz.	Durchl. Proz.	Absorption Proz.	Reflexion Proz.	Durchl. Proz.	Absorption Proz.
615	60	28	12	59	29	12
546	62	24	14	61	24	15
490	62	20	18	60	20	20
436	57	9	34	41	11	48
405	45	4	51	23	8	69
365	15	1	84	12	4	84

Tabelle 2. Absorption der Emulsionsgelatine.

λ ($m\mu$)	Absorption Proz.
615	24
546	32
490	42
436	62
405	88
365	94

Tabelle 3. Berechnung der „wahren" Chlorsilberabsorption.

λ ($m\mu$)	Abs. (AgCl + Gel)	Gel.-Abs.	AgCl-Abs. (wahr)
615	12	12	0
546	14	17	— 3
490	18	23	— 5
436	34	37	— 3
405	51	53	— 2
365	84	74	+ 10

Tabelle 4. Vergleich verschiedener Bestimmungen der wahren AgBr-Absorption in Trockenplatten.

I	II	III	IV	V	VI
λ ($m\mu$)	AgBr-Platten Absorption Proz.	AgCl-Platten Absorption Proz.	AgBr wahre Absorption Diff. II—III Proz.	AgBr wahre Absorption, berechnet von E. und N. Proz.	Weigert Proz.
615	12	12	0	0	—
546	15	14	1	— 2	—
490	20	18	2	— 3	—
436	48	34	14	+ **11**	17
405	69	51	18	+ **16**	34
365	84	87	— 3	+ 10	40

Wir schrieben die an der Platte für Rot beobachtete Absorption von 12 Proz. (Tabelle 1) der Anwesenheit der Gelatine zu, berechneten die jenem Rotwert entsprechenden Größen für die übrigen Wellenlängen unter der Annahme der Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes aus Tabelle 2 und setzten die wahre Chlorsilberabsorption gleich der Differenz jener Werte (Tabelle 3). Über die Begründung dieser Rechenweise verweisen wir wiederum auf unsere frühere Untersuchung.

Gegen diese Art der Rechnung hat Weigert[1]) Einspruch erhoben, indem er meint, man müsse, wie bei Lösungen, die Extinktionen der Systeme subtrahieren, anstatt, wie wir es tun, die Absorptionen. Daß unsere Rechenweise für die Praxis dennoch zutrifft, scheint uns aus folgender Überlegung hervorzugehen. Wir haben in der früher von uns verwendeten Bromsilberemulsion und der jetzt untersuchten Chlorsilberemulsion zwei Systeme annähernd gleicher Art vor uns, die sich nur durch die Absorptionsbande der dispersen Phase unterscheiden. Solange das Absorptionsvermögen beider Silbersalze übereinstimmt — und das ist von 615 $m\mu$ bis 490 $m\mu$ der Fall, da es hier praktisch gleich Null ist —, müssen auch die Absorptionen der Emulsionen gleich sein. Das trifft in der Tat zu, wie man es an Tabelle 1 erkennt (vgl. 4 und 7. Spalte). Ist jedoch das Absorptionsvermögen der Silberhalogenide verschieden — das gilt für die Wellenlängen 436 und 405 $m\mu$ —, so muß die Abweichung in der Plattenabsorption allein dem Absorptionsunterschied der dispersen Phasen zugeschrieben werden. Die Wirksamkeit der Gelatine (oder, wie Weigert annimmt, des „Systems") fällt bei der Betrachtung vollständig heraus. Da bei den Wellenlängen 436 und 405 $m\mu$ das Chlorsilber praktisch noch gar nicht absorbiert, bleibt in diesem Gebiet die wahre Bromsilberabsorption übrig. Diese Werte, die sich also durch Subtraktion der Absorptionen von AgBr- und AgCl-Platten ergeben (Spalte IV), sind mit den früher auf dem anderen Wege berechneten (Spalte V), sowie mit den von Weigert ermittelten Zahlen (Spalte VI) in Tabelle 4 gegenübergestellt. Der Vergleich dürfte für unsere Rechenweise eine neue Stütze sein. Bei der kürzesten Wellenlänge (365 $m\mu$) ist die Betrachtung natürlich hinfällig, weil hier auch das Chlorsilber schon absorbiert.

Wie erinnerlich, haben wir früher die von Rot nach dem Blau ansteigende Absorption der Bromsilberschicht unter anderem an Hand eines Absorptionsspektrogramms der Trockenplatte demonstriert[2]). Daß das

[1]) ZS. f. Phys. **18**, 232, 1923.
[2]) ZS. f. Phys. **21**, 264, 1924.

Bromsilberkorn der Emulsion indessen seine wahre Absorption erst bei 460 $m\mu$ äußert, nämlich dort, wo eine klare Bromsilberschmelze zu absorbieren beginnt, geht aus der Tatsache hervor, daß die photographische Empfindlichkeit einer reinen Bromsilberemulsion ebenfalls erst bei 460 $m\mu$ und nicht schon eher einsetzt. Beim Chlorsilber herrschen ganz ähnliche

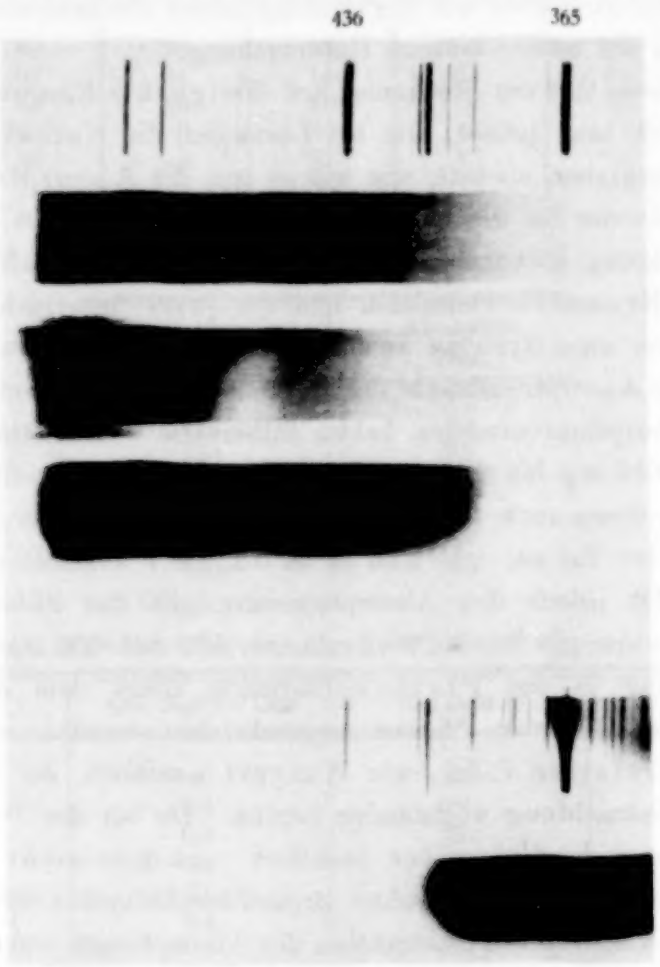


Fig. 2.
Spektraler Vergleich zwischen Absorption und Empfindlichkeit der Chlorsilbergelatineplatte; Einzelheiten siehe Text.

Verhältnisse, wie sich an der Fig. 2 zeigt. Der obere Teil der Figur gibt die Spektren wieder:

a) Quecksilberspektrum als Normale,
b) Spektrum einer Nitralampe,
c) Absorptionsspektrum der Chlorsilberplatte,
d) Absorptionsspektrum der Chlorsilberschmelze [1]).

[1]) Ähnlich gewonnen wie l. c. S. 303 die Bromsilberschmelze.

aufgenommen auf einer panchromatisch sensibilisierten Bromsilberplatte. Der untere Teil der Figur stellt folgende Spektren dar:

e) Quecksilberspektrum als Normale,

f) Spektrum der Nitralampe,

aufgenommen auf unserer unsensibilisierten Chlorsilberplatte. Man erkennt wiederum, daß der Beginn der photographischen Empfindlichkeit der Platte mit dem der Absorption der Schmelze zusammenfällt und in keinem Zusammenhang mit dem Absorptionsspektrum der Platte steht. Dieses wird vielmehr durch die Gegenwart von Gelatine beeinflußt, wie man quantitativ in Tabelle 3 erkennt.

Bemerkenswert in Tabelle 3 ist noch, daß sich für die mittleren Wellenlängen negative Absorptionen von geringem, aber die Versuchsfehler überschreitendem Betrag ergeben [1]). Diese zuerst überraschende Tatsache wird erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Länge des vom Licht in der Schicht zurückgelegten, vielfach geknickten Weges eine Funktion der Wellenlänge und der Teilchengröße ist. Unsere Rechnung enthält nun den einfachsten Ansatz, daß der Gelatineweg für alle Lichtarten der gleiche ist, eine Annahme, die sicherlich nicht ganz streng erfüllt ist.

Um die Ausnutzung der absorbierten Lichtenergie bei der Photolyse des Chlorsilbers zu ermitteln, beschritten wir den gleichen Weg wie in unseren früheren Arbeiten. Wir belichteten die Chlorsilberplatten mit monochromatischer Strahlung der Wellenlängen 436, 405, 365 $m\mu$ von bekannter Energie, bestimmten die Menge des ausgeschiedenen Silbers nach der l. c. beschriebenen Methode, und setzten schließlich die Anzahl der absorbierten Quanten und die Anzahl der gebildeten Silberatome miteinander in Beziehung. Die Tabelle 5 enthält die gewonnenen Zahlen. Für die Wellenlängen 436 und 405 liegt die wahre Chlorsilberabsorption bei unserer Meßmethode innerhalb der Beobachtungsfehler (vgl. Tabelle 3). Wir haben deshalb in Spalte V von Tabelle 4 unter Annahme der Gültigkeit des Quantenäquivalentgesetzes die Absorption der Platten in diesem Gebiet berechnet, indem wir die Anzahl der gebildeten Silberatome durch die der eingestrahlten Quanten dividierten. Dabei ergibt sich für 436 eine Absorption von etwa 3 Prom., für 405 von etwa 1 Proz. Für 365 dagegen legten wir den aus Tabelle 3 folgenden Absorptionswert der Platte von 10 Proz. zugrunde und berechneten zunächst unter der An-

[1]) Auch bei unseren Versuchen an Bromsilberemulsionen (l. c. Tabelle 7) trat diese Erscheinung auf, jedoch hielt sie sich damals an der Grenze der Versuchsfehler.

nahme quantenhafter Absorption die Anzahl gebildeter Silberatome (Spalte IV). In Spalte V ist sodann das Güteverhältnis (beobachtet/berechnet) angegeben, das mit seinem maximalen Wert von 0,87 auch für diesen Fall die Gültigkeit des Quantenäquivalentgesetzes genügend be-

Tabelle 5.

Photolyse des Chlorsilbers bei verschiedenen Wellenlängen.

I	II	III	IV	V
Anzahl eingestrahlter $h\nu$ (cm^{-2})	mg Ag titriert (400 cm^2)	Anzahl Ag-Atome cm^{-2}		
		beobachtet	berechnet	
		$\lambda = 436\ m\mu$		III/I
$1{,}42 \cdot 10^{15}$	0	0	—	0
5,7	$1{,}29 \cdot 10^{-3}$	$0{,}018 \cdot 10^{15}$	—	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$
11,4	2,45	0,034	—	3,0
22,7	4,90	0,068	—	3,0
45,4	9,4	0,130	—	2,9
91,0	19,4	0,270	—	3,0
182,0	40,0	0,556	—	3,1
		$\lambda = 405\ m\mu$		III/I
$2{,}58 \cdot 10^{15}$	$2{,}15 \cdot 10^{-3}$	$0{,}03 \cdot 10^{15}$	—	$7{,}75 \cdot 10^{-3}$
5,16	4,3	0,06	—	11,6
10,3	8,6	0,12	—	10,7
20,6	18,0	0,25	—	12,1
41,3	34,5	0,48	—	11,6
	$\lambda = 365\ m\mu$ (Absorption = 10 Proz.)			III/IV
$1{,}15 \cdot 10^{15}$	$7{,}2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}10 \cdot 10^{15}$	$0{,}115 \cdot 10^{15}$	0,87
2,3	13,6	0,19	0,23	0,83
4,6	28,7	0,40	0,46	0,87
9,2	55,5	0,77	0,92	0,84
18,4	111	1,54	1,84	0,84
36,8	220	3,06	3,68	0,83
73,6	434	6,02	7,36	0,82
147,2	860	11,9	14,72	0,81

weisen dürfte. Zu bedenken ist nämlich bei der Beurteilung dieser Zahl, daß der für die wahre Chlorsilberabsorption eingesetzte Wert von 0,10 lediglich auf photographischen Methoden basiert, und nach unserer Schätzung mit einem Fehler von $\pm$ 30 Proz. behaftet ist.

2. Die Auskopieremulsion von Valenta.

Mit den Bromsilber- und Chlorsilbersystemen haben wir die wichtigsten photographischen Emulsionen behandelt, bei denen das latente Bild im Negativ- und (Gaslicht-) Positiv-Prozeß für die Entwicklung in Frage kommt. Es lag nun nahe, auch einen Emulsionstyp der Auskopierpapiere zu betrachten, der im Tageslicht-Prozeß Verwendung findet und das vom

Licht gebildete Silber direkt (ohne Entwicklung) zur Bildwirkung benutzt. Wir verwendeten zu diesem Zweck ein von Valenta[1]) angegebenes Rezept, nach dem die Emulsion neben etwa 30 Proz. Chlorsilber noch 70 Proz. lösliche Silbersalze in Form von Silbercitrat, Silbertartrat und Silbernitrat enthält[2]).

Die analytische Bestimmung des vom Licht in solchen Systemen gebildeten Silbers bereitet Schwierigkeiten und erfordert besondere Vorsichtsmaßregeln, da Natriumthiosulfat in einen Überschuß von löslichen Silbersalzen gebracht, metallisches Silber abscheidet. Beim Fixieren der Valentaemulsion kann daher leicht auch ohne vorherige Belichtung Silber gebildet werden.

Hiervon kann man sich überzeugen, wenn man vier gleiche unbelichtete Valentaplatten unter verschiedenen Bedingungen 20 Minuten lang im gleichen Fixierbade (10 Proz.) behandelt: Die erste wurde durch Baden in Bromkaliumlösung und nachfolgendes Wässern von den löslichen Bestandteilen befreit und dann fixiert; die zweite Platte wurde mit der Schicht nach unten ohne Vorbehandlung in das Fixierbad gehängt; bei der dritten war die Schicht beim Fixieren nach oben gekehrt; die vierte Platte endlich lag mit der Schichtseite auf dem Boden des Fixiergefäßes. Außer der ersten enthielten alle Platten bedeutende Silbermengen, und zwar wächst der Silbergehalt in der Reihenfolge der angegebenen Versuche; im vierten Falle ist die gebildete Silbermenge so groß, daß man in der Plattenmitte einen stark gebräunten Fleck erkennt. Alle diese Versuche zeigen, daß die Menge des gefundenen Silbers mit der Diffusionsgeschwindigkeit des eindringenden Thiosulfats variiert, und daß man einwandfreie Resultate an der Valentaemulsion nur erhält, wenn man sie vor dem Fixieren durch ein Bromkaliumbad in Bromsilberemulsion umwandelt.

Diese Erfahrungen benutzten wir bei der Ausführung der folgenden Versuchsreihen. Valentaplatten von besonders gleichmäßigem Guß, die auf dem cm^2 1,20 mg Silbernitrat, 0,30 mg Citronensäure, 0,11 mg NH_4Cl, 0,12 mg saures weinsaures Natrium, 0,07 mg Alaun, 3,60 mg Gelatine enthielten und 400 cm^2 Oberfläche besaßen, wurden im Abstand von 50 cm mit einer 400 kerzigen Nitralampe belichtet.

---

[1]) Photogr. Korrespondenz **84**, 436, 1897.

[2]) Schon vor uns hat Weigert mit seinen Schülern diese Emulsion näher untersucht (vgl. Schöller, Diss. Leipzig, 1921, sowie Weigert und Schöller, Berl. Akademieber. 1921, S. 641, ferner später Schubert, Diss. Leipzig, 1923). Auf diese Arbeiten kommen wir in der folgenden Publikation zu sprechen.

In Tabelle 6 findet sich die erste Serie, bei der die Platten nach der Belichtung 20′ lang in einem Fixierbad belassen werden; seine

Tabelle 6. Photolyse der Valentaplatten, nachträglich fixiert.

Bel.-Zeit (Min.)	Ag Menge (mg . cm^{-2})	Bel.-Zeit (Min.)	Ag Menge (mg . cm^{-2})
0	5,1 . 10^{-3}	20	10,95 . 10^{-3}
1	4,63	30	13,65
2	6,31	40	16,25
4	5,85	60	21,7
8	7,15	100	31,5
15	9,42		

Tabelle 7.
Photolyse der Valentaemulsion; vor dem Fixieren ausgewässert.

Bel.-Zeit (Min.)	Ag-Menge (mg . cm^{-2})	Bel.-Zeit (Min.)	Ag-Menge (mg . cm^{-2})
0	2,08 . 10^{-3}	20	8,10 . 10^{-3}
1	2,25	30	11,00
2	2,65	40	13,50
4	3,51	60	18,80
8	4,69	100	28,60
15	6,65		

Tabelle 8. Photolyse der Valentaemulsion;
alle Silbersalze vor dem Fixieren in AgBr verwandelt.

Bel.-Zeit	Ag-Menge (mg cm^{-2})	Bel.-Zeit	Ag-Menge (mg cm^{-2})
0	0,00 . 10^{-3}	35′	9,90 . 10^{-3}
5″	0,00	40	11,3
10	0,00	45	12,9
20	0,04	50	13,6
30	0,11	60	16,0
1′	0,20	70	18,9
2	0,38	80	21,1
4	1,22	100	26,4
8	2,81	120	30,2
15	4,30	150	34,1
20	5,94	200	38,4
25	7,18	240	40,1
30	8,89	300	41,7

Zusammensetzung war: 20 Proz. Natriumthiosulfat, 0,2 Proz. Natriumcarbonat krist., 1 Proz. Natriumsulfit krist. Auf genau gleichartige Behandlung der Platten wurde sorgfältig geachtet.

Tabelle 7 enthält eine zweite Serie von Versuchen, bei der die Platten nach der Belichtung 10′ lang in destilliertes Wasser gelegt und

danach von ihrer Schicht befreit wurden. Durch Auswaschen der Schichten auf einer Nutsche wurden die löslichen Silbersalze nach Möglichkeit entfernt, und im Anschluß hieran mit dem gleichen Fixierbad 10′ lang behandelt.

Tabelle 8 zeigt schließlich eine dritte Serie von Versuchen, bei der die Silbersalze der Valentaemulsion nach der Belichtung durch Baden in Bromkaliumlösung in Bromsilber umgewandelt wurden; die weitere Verarbeitung der Schichten geschah wie bei der zweiten Serie.

Allen drei Versuchsreihen ist der anfängliche proportionale Anstieg der Silbermenge mit wachsender Lichtenergie sowie das spätere Abweichen von der Geraden gemeinsam. Sie unterscheiden sich durch die Silbermengen, die durch die Einwirkung des Fixierbades gebildet werden, und die bei der ersten Serie am größten sind. Dieser Effekt findet seinen zahlenmäßigen Ausdruck in der Silbermenge der unbelichteten Platte. Zieht man von allen Beobachtungen einer Reihe diese Nullwerte ab, wozu man wegen der gleichmäßigen Behandlungsweise der Platten berechtigt ist, so erhält man, wie man an Tabelle 9 erkennt, drei besser übereinstimmende Reihen.

Tabelle 9.

Vergleich der Behandlungsmethoden von Tabelle 6, 7, 8 unter Abzug des bei der unbelichteten Valentaplatte gefundenen Silbers.

Bel.-Zeit (Min.)	Silbermenge in 10^{-3} mg cm^{-2}, behandelt und fixiert wie in		
	Tab. 6	Tab. 7	Tab. 8
0	5,1	2,08	0,00
1	—	0,17	0,20
2	1,21	0,57	0,38
4	0,75	1,43	1,22
8	2,05	2,61	2,81
15	4,32	4,57	4,30
20	5,85	6,02	5,94
30	8,55	8,92	8,89
40	11,15	11,42	11,30
60	16,60	16,72	16,10
100	26,4	26,5	26,4

Um zu ermitteln, welche Silberausbeute monochromatisches Licht verschiedener Wellenlänge liefert, haben wir die Valentaplatte ebenso wie die reine Chlorsilberemulsion mit 436, 405 und 365 mμ einzeln belichtet. Die Tabelle 10 enthält die gefundenen Versuchsergebnisse.

In Spalte IV ist wie beim Chlorsilber (Spalte V von Tabelle 5) das Verhältnis: Atomanzahl pro $h\nu$ angegeben, das man unter der Annahme

der Gültigkeit des Quantenäquivalentgesetzes als wahre photochemische Absorption des Chlorsilbers betrachten muß. Für 436 und 405 mμ ist der Wert größer als beim reinen Chlorsilber; d. h. die Emulsion ist „gelber" als die reine Chlorsilberemulsion. Dieser Unterschied ist wohl auf die Anwesenheit der löslichen Silbersalze zurückzuführen.

Tabelle 10.

Photolyse der Valentaemulsion und Bestimmung der Lichtausbeute bei verschiedenen Wellenlängen. Nachbehandlung wie Tabelle 8.

I Anzahl eingestrahlter $h\nu$ cm^{-2}	II mg Ag. titriert (400 cm^2)	III Anzahl Ag-Atome cm^{-2}, beobachtet	IV III/I
	$\lambda = 436\,m\mu$		
$1{,}8 \cdot 10^{14}$	$0{,}1 \cdot 10^{-3}$	$0{,}015 \cdot 10^{14}$	$0{,}84 \cdot 10^{-2}$
3,5	0,2	0,03	0,86
7,1	0,5	0,07	0,99
14,2	1,2	0,17	1,20
28,4	2,1	0,30	1,06
56,8	4,3	0,60	1,06
113,6	8,2	1,15	1,01
227	16,4	2,30	1,01
454	32,8	4,60	1,01
910	63,6	8,9	0,98
1820	127,0	17,7	0,97
	$\lambda = 405\,m\mu$		
$25{,}8 \cdot 10^{14}$	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5 \cdot 10^{14}$	$1{,}94 \cdot 10^{-2}$
51,6	7,9	1,1	2,13
103,2	13,6	1,9	1,94
206	30,0	4,2	2,04
413	56,0	7,8	1,90
	$\lambda = 365\,m\mu$		
$11{,}5 \cdot 10^{14}$	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$	$0{,}9 \cdot 10^{14}$	$7{,}8 \cdot 10^{-2}$
23,0	9,3	1,3	5,7
34,5	14,3	2,0	5,8
46,0	20,7	2,9	6,3
69,0	29,2	4,1	6,0
138	59,2	8,3	6,0
207	87	12,2	5,9
276	114	16,0	5,8
414	172	24,0	5,8
552	223	31,1	5,6
1104	430	60,3	5,5

Wir haben andererseits versucht, an der Valentaemulsion die Absorptionswerte durch photometrische Messung an den Schichten zu bestimmen. Die Berücksichtigung der Gelatinekorrektion führt ebenso wie beim reinen Chlorsilber zu dem Ergebnis, daß die wahre Absorption des Systems für das sichtbare Gebiet in die Meßfehler fällt. Für das Ultraviolett

dagegen bleibt ein Wert von etwa 5 Proz., ein Hinweis dafür, daß auch bei diesem, für exakte Untersuchungen wenig geeignetem System das Äquivalentgesetz mit der zu erwartenden Genauigkeit erfüllt ist.

Die Ergebnisse an der reinen Chlorsilber- und an der Valentaemulsion sind der quantitative Ausdruck für die von Scheele 1777 entdeckten und später immer wieder bestätigten spektralen Eigenschaften des Chlorsilbers: „Die Schwärzung des AgCl erfolgt insbesondere im ultravioletten Licht und im Beginn des Violetts, langsamer im blauen“ [1]).

3. Die Grünempfindlichkeit vorbelichteter Auskopieremulsionen.

Interessant war es, in diesem Zusammenhang einen ebenfalls seit langem bekannten Effekt zu untersuchen, nämlich die Veränderung des vorbelichteten Chlorsilbers durch Belichtung im langwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums [2]), die sich oft in einer qualitativen Farbanpassung äußert (Photochromie von Seebeck 1810, Becquerel, Niepce u. a.).

Um den Effekt zu demonstrieren, diene die Fig. 3. In allen Teilen des Bildes ist das Spektrum der Quecksilberlampe mit sehr breiter Spaltöffnung durch direkte Schwärzung auf einer Valentaplatte abgebildet (ohne Entwicklung); im obersten Teile (*a*) der Aufnahme wurde die Platte vor dem Kopieren eine Zeitlang im blauen Licht anlaufen gelassen. Im mittleren Teile (*b*) geschah das Anlaufen nach der Spektralaufnahme, im untersten Teile (*c*) unterblieb das Anlaufen ganz.

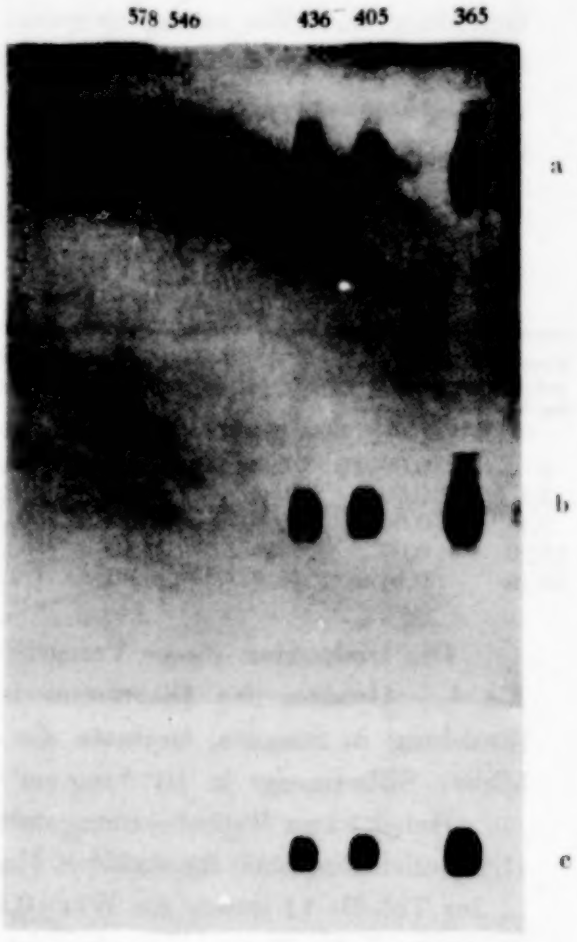


Fig. 3. Darstellung der Grünempfindlichkeit vorbelichteter Valentaemulsion.

[1]) Eder, Photochemie, Halle, Knapp, 3. Aufl. 1906, S. 215.

[2]) Eders Gesch. d. Phot. Bd. I des Ederschen Handbuchs, 3. Aufl. 1905.

Überall sind die Linien 436, 405 und 365 mμ kräftig einkopiert. Während indessen die grüne Hg-Linie 546 mμ und dicht daneben die gelbe Linie 578 mμ in den Teilen *b* und *c* kaum[1]) sichtbar ist, erscheint das Linienpaar im Teile *a* recht deutlich. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn auch in erheblich schwächerem Maße, an reinen Chlorsilberemulsionen; beim Bromsilber tritt sie nicht merklich auf.

Zur quantitativen Untersuchung des Effekts verfuhren wir folgendermaßen: Eine Anzahl Valentaplatten wurden verschieden stark mit $\lambda = 436$ mμ vorbelichtet, die Menge des hierbei ausgeschiedenen Silbers bestimmt und darauf mit $\lambda = 546$ mμ verschieden lange nachbelichtet. Auch die durch diese grüne Belichtung gebildeten Silbermengen wurden titriert. Die Tabelle 11 enthält das so gewonnene Versuchsmaterial. In der ersten Spalte sind die Silbermengen enthalten, die durch die Vorbelichtung mit Blau erzeugt wurden. In den folgenden Spalten sind die Silbermengen verzeichnet, die durch die verschieden lange Nachbelichtung mit Grün entstehen. Die blaue Strahlung besaß eine Stärke von 0,24 Lumen, die grüne eine solche von 0,36 Lumen.

Tabelle 11.

Silberbildung durch Nachbildung mit 546 mμ bei verschiedener Vorbelichtung mit 436 mμ.

Vorbelichtet mit 436 mμ mg Ag cm^{-2}	Nachbelichtung mit 546 mμ (mg Ag cm^{-2}) in Stunden						
	0,5	1	2	4	8	16	32
0	0,00.10^{-3}	0,00.10^{-3}	0,00.10^{-3}	0,00.10^{-3}	0,00.10^{-3}	0,00.10^{-3}	0,05.10^{-3} (?)
3,4.10^{-3}	0,00	0,00	0,15	0,35	0,7	1,4	2,4
7,1	0,00	0,10	0,30	0,65	1,2	2,0	3,5
13,2	0,07	0,25	0,56	0,95	1,5	2,2	3,6
18,15	0,14	0,30	0,80	1,30	1,8	2,3	3,6

Die Diskussion dieser Versuche geschieht am besten an Hand von Fig. 4. Abszisse des Diagramms ist die Belichtungsdauer mit grüner Strahlung in Stunden, Ordinate die durch die grüne Nachbelichtung gebildete Silbermenge in 10^{-4} mg cm^{-2}.

Hat keine Vorbelichtung stattgefunden, so entsteht erst bei einer Grünbelichtung von 32 Stunden eine eben merkliche Menge Silber, die in der Tabelle 11 durch den Wert $0{,}05 \cdot 10^{-3}$ (?) und in der Fig. 4 durch die gestrichelte Kurve angegeben ist. Das entspricht der Tatsache, daß die Valentaemulsion für Grün keine nennenswerte Absorption besitzt.

[1]) Beim Reproduzieren der Originalaufnahme ist der sehr schwache Lichteindruck vollständig verschwunden.

Bei geringer Vorbelichtung (Kurve I) wächst die durch die grüne Strahlung erzeugte Silbermenge nahezu proportional mit der Belichtungsdauer an. Bei zunehmender Vorbelichtung (Kurven II bis IV) wird dieser Anstieg steiler. Um die Abhängigkeit des Anstiegs von der Menge des durch die Vorbelichtung gebildeten „Blau"-Silbers zu erkennen, betrachten wir Fig. 5. Hier ist als Abszisse die durch die blaue Strahlung erzeugte Silbermenge, als Ordinate die durch die grüne Belichtung innerhalb 8 Stunden entstandene Silbermenge gewählt. Man erkennt, daß der Anstieg in der Tat mit wachsender Menge ursprünglichen Silbers zunimmt; ob er sich einem Grenzwert nähert, ist nicht untersucht worden.

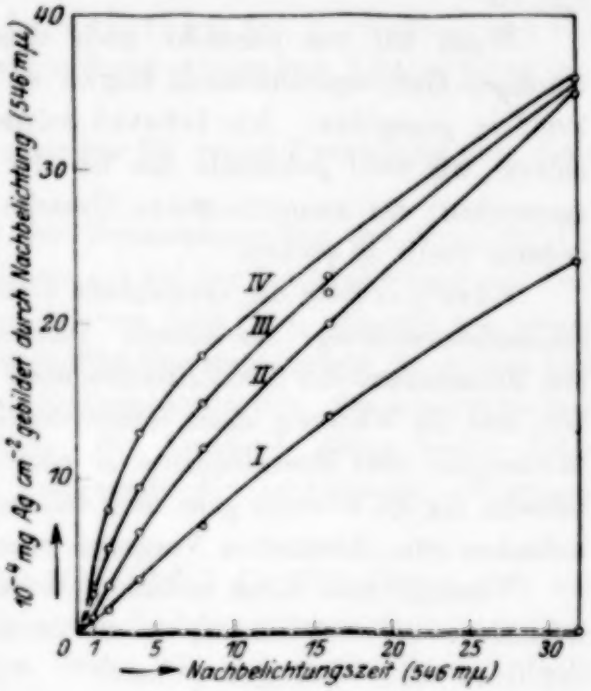


Fig. 4.

Dagegen läßt sich unter Annahme einer quantenhaften Absorption des Lichts auch bei diesem Vorgang die aktive Absorption des Systems

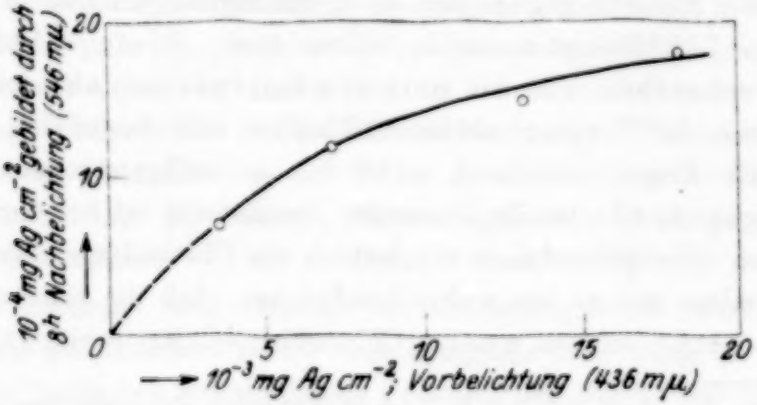


Fig. 5.

für grünes Licht berechnen. Aus Tabelle 11 entnehmen wir, daß im Mittel ungefähr 10^{-4} mg „Grün"-Silber, das sind $5{,}6 \cdot 10^{14}$ Ag-Atome, in einer Stunde abgeschieden werden. Die verwendete Lichtstärke von

0,36 Lumen entspricht einer Anzahl von $3{,}2 \cdot 10^{17}\, h\nu$ (546 mμ) pro Stunde. Der Quotient jener Zahlen, die aktive Grünabsorption, beträgt also $\frac{5{,}6 \cdot 10^{14}}{3{,}2 \cdot 10^{17}} = 0{,}18$ Proz.[1]).

Wenn wir uns nunmehr nach dem Ursprung dieser sehr merkwürdigen Grünempfindlichkeit fragen, so stehen wir einem recht heiklen Problem gegenüber. Als letzten mittelbaren Grund der Erscheinung müssen wir wohl jedenfalls das bei der Vorbelichtung gebildete Silber ansprechen; die unmittelbare Ursache ist indessen ebenso gewiß an anderer Stelle zu suchen.

Eder[2]) deutete die entstehende Grünempfindlichkeit als eine „Sensibilisationswirkung" des Silbers. Damals waren die Vorstellungen über den Mechanismus der Sensibilisation noch nicht ausgebildet; heute wissen wir, daß die Wirkung eines echten Sensibilisators in der Aufnahme und Weitergabe eines Energiequants an eine reaktionsfähige zweite Substanz besteht, die die Energie ganz oder teilweise zur Ausführung eines physikalischen oder chemischen Vorgangs benutzt[3]).

Versucht man diese mehrfach bewährte Vorstellung auf den vorliegenden Fall anzuwenden, so erhebt sich als erste Frage: Wer absorbiert die Energie primär? Zur Beantwortung dieser Frage betrachten wir das Wesen der Vorbelichtung: Bei der Bildung von Silber aus Halogensilber durch Belichtung bleibt das Metall teilweise an der Kornoberfläche adsorbiert. Dabei kann es unter gewissen Versuchsbedingungen vorkommen, daß sich das adsorbierte und das adsorbierende Atom oder Molekül gegenseitig unter Erzeugung einer bisher nicht vorhandenen Lichtabsorptionsbande deformieren. Diesem Absorptionsgebiet schreiben wir die primäre Energieaufnahme zu.

Wenn der Vorgang als Sensibilisation aufzufassen ist, ergibt sich als zweite Frage: An wen wird die so aufgenommene Energie weitergegeben? Im Sinne unserer Anschauung ist bei der Entstehung der neuen Absorptionsbande mindestens ein Chlorsilbermolekül beteiligt. Daher halten wir es am wahrscheinlichsten, daß die primär absorbierte Energie nicht an ein neues Chlorsilbermolekül weitergegeben wird,

---

[1]) Auch in Gelb und Rot besitzen vorbelichtete Valentaplatten eine Empfindlichkeit, die sich für $\lambda = 580$ mμ zu 0,2, für $\lambda = 615$ mμ zu 0,01 der oben angegebenen Grünempfindlichkeit ergab.

[2]) Eder, Photogr. Korr. 1909, S. 277, sowie neuerdings Lüppo-Cramer, Phot. Industrie 1924, S. 527.

[3]) Cario und Franck, ZS. f. Phys. **11**, 161, 1922; Bonhöffer, ebenda **13**, 94, 1923; Borinski und Eggert, Phys. ZS. **25**, 19, 1924.

sondern daß sie das unmittelbar bei der Adsorption mitwirkende zerlegt. Nach dieser Anschauung ist der Vorgang nicht mehr als eine Sensibilisation anzusehen. Wir betrachten vielmehr die sogenannte Grünsensibilisation des vorbelichteten Chlorsilbers als normale Photolyse einer bei der Vorbelichtung entstandenen Adsorptionsverbindung zwischen Chlorsilber und Silber.

Die folgenden Tatsachen sprechen für unsere Vorstellung über diesen Effekt.

1. Nur ein kleiner Teil der Gesamtabsorption des durch die Vorbelichtung ausgeschiedenen Silbers ist bei der Nachbelichtung mit Grün wirksam. Die aktive Absorption von 0,18 Proz., die sich aus unseren Versuchen bei Annahme quantenhafter Energieaufnahme für grünes Licht ergab, entspricht z. B. einer Gesamtabsorption des ausgeschiedenen Silbers von etwa 20 bis 30 Proz. Der Vergleich dieser beiden Zahlen lehrt, daß nur ein geringer Prozentsatz der vorhandenen Silbermenge photolytisch beteiligt ist.

2. Man kann die Grünempfindlichkeit des Chlorsilbers auch ohne Vorbelichtung hervorrufen, indem man die Adsorptionsverbindung zwischen Chlorsilber und Silber aus den beiden für sich hergestellten Kolloiden jener Stoffe entstehen läßt. Wie Eder[1]) an Platten zeigen konnte, die Lüppo-Cramer auf diese Weise[2]) angefertigt hatte, liegt das Maximum der Grünempfindlichkeit dieser Emulsion an der gleichen Stelle wie bei vorbelichteten Chlorsilberplatten.

3. Die der Grünempfindlichkeit entsprechende Absorptionsbande der angelaufenen Platte im gleichen Spektralgebiet verleiht ihr ein rosa- bis purpurfarbenes Aussehen. Diese Färbung verschwindet, wenn das Chlorsilber durch Fixieren aus der Schicht entfernt wird. Das ist ein Zeichen dafür, daß das Chlorsilber in der Tat an der Entstehung der Absorptionsbande beteiligt ist. Die fixierte Platte zeigt nur noch die braune Farbe des kolloiden Silbers.

4. Untersucht man verschieden zusammengesetzte Emulsionen auf ihre Grünempfindlichkeit nach vorangegangener Belichtung, so beobachtet man einen deutlichen Parallelismus zwischen der Stärke des Effekts und der Tiefe der Absorptionsbande im Grün: Die Valentaemulsion zeigt die tiefste Purpurfarbe und den stärksten Effekt; beide Erscheinungen

[1]) Photogr. Korr. 1909, S. 277.

[2]) Kolloidchemie u. Photogr., Knapp, Halle a. S., 1. Aufl. S. 99, 2. Aufl. S. 7.

werden geschwächt, wenn man bei der Emulsionsbereitung die Citronensäure (nicht die Weinsäure) fortläßt; beim reinen Bromsilber sind die Erscheinungen nahezu unmerklich.

5. Die Existenz der erwähnten Absorptionsbanden läßt eine Möglichkeit für das im Sinne der Bohrschen Vorstellungen völlig rätselhafte Farbenanpassungsvermögen vorbelichteter Auskopieremulsionen zu. Da nämlich nicht nur eine schmale Absorptionsbande, sondern eine solche von beträchtlicher Ausdehnung vorliegt, so läßt sich denken, daß sich die angelaufene Emulsion nach Art eines ausbleichbaren Farbgemisches verhält. Bei Bestrahlung mit einer bestimmten Lichtart bleiben von den farberzeugenden Adsorptionsverbindungen jeweils diejenigen übrig, die diese Lichtart nicht absorbieren, die also dem Aussehen nach der aufgestrahlten Lichtart am ähnlichsten sind. Da die Absorptionsbande vornehmlich im Grün gelegen ist, nimmt nunmehr auch nicht Wunder, weshalb, wie bekannt, in den „Photochromien" das Grün so gut wie gar nicht wiedergegeben wird.

6. Die entwickelten Ansichten dürften den Zwiespalt in der Deutung der photochemischen Veränderung des Chlorsilbers beendigen. Die neue Vorstellung zeigt nämlich, daß die Subhaloidtheorie Eders ($Ag_m Cl_n$) und die Kolloidtheorie Lüppo-Cramers Teildeutungen jenes Vorgangs sind, die nunmehr mit den Anschauungen Bohrs und mit denen von Fajans über die Deformation von Elektronenbahnen im Einklang stehen.

4. Vergleich verschiedener Halogensilberemulsionen.

Zum Schluß wollen wir die Resultate unserer Untersuchungen über die Photolyse der Halogensilberemulsionen in der Weise zusammenstellen, daß wir ihre Silberausscheidung für gleiche aufgestrahlte Energie von der Wellenlänge 365 $m\mu$ graphisch darstellen. In Fig. 6 ist demgemäß als Abszisse die Anzahl eingestrahlter $h\nu$, als Ordinate die Anzahl gebildeter Silberatome, beide pro cm^2 gewählt. Vier Emulsionen werden so betrachtet:

I. Reine Chlorsilberemulsion.
II. Valentaemulsion.
III. Reine Bromsilberemulsion.
IV. Jodsilberemulsion.

Die Kurve I entspricht der Tabelle 5, die Kurve II der Tabelle 10 dieser Arbeit, die Kurve III den Tabellen 10 und 11 unserer früheren Veröffentlichung, die Kurve IV ist an einer Emulsion bestimmt, die ähnlich wie

die Chlorsilberemulsion in ihrem Charakter und in ihrer Zusammensetzung der Reproduktionsemulsion analog gebaut ist.

Die Kurven I bis III zeigen anfangs einen geradlinigen Anstieg, der sich bei I und II zu viel höheren Silbermengen erhebt als bei III. Die Untersuchung der beiden Chlorsilberemulsionen bei noch höheren Belichtungen ergibt (was auf der Abbildung nicht mehr dargestellt werden

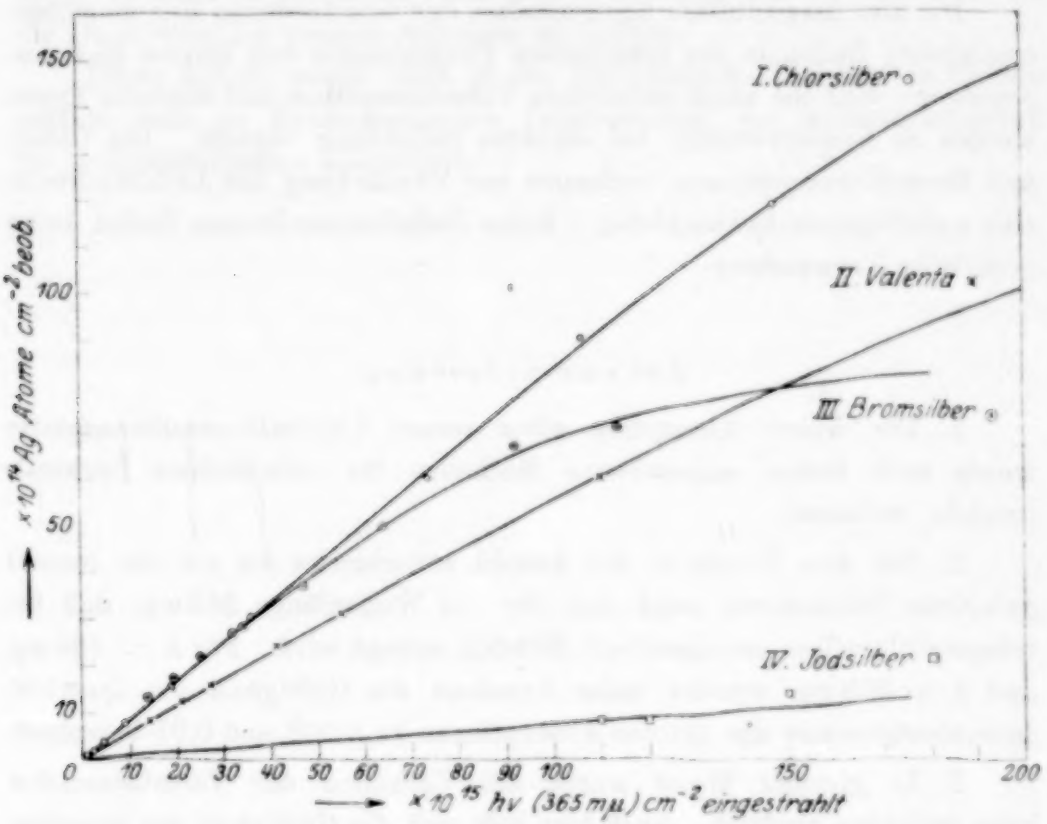


Fig. 6.

kann), daß später II noch über I hinausgeht. Zum Unterschied hiervon besitzt IV einen ganz geringen Anstieg; er ließ sich in seinem unteren Teil nicht befriedigend genau verfolgen, weil sich das Jodsilber nur sehr langsam im Fixierbad löst und dabei starke Silberverluste stattfinden.

Der Grund für das verschiedene Verhalten der vier Emulsionen ist wahrscheinlich in der verschiedenen Wirkungsweise der anwesenden Akzeptoren zu suchen. Die vom Chlorsilber abgespaltenen Chloratome finden in der Gelatine einen geeigneteren Akzeptor als die Bromatome, die bei der Photolyse des Bromsilbers frei werden. Für Jodatome dürfte die Gelatine noch weniger aufnahmefähig sein. Daher tritt in diesem Falle die Rekombination zum Silberhaloidmolekül am ehesten ein, später

beim Bromsilber, noch später beim reinen Chlorsilber. Bei der Valentaemulsion, in der absichtlich in Gestalt der löslichen Silbersalze besonders gute Akzeptoren enthalten sind, erfolgt die Wiedervereinigung von Chlor- und Silberatomen so spät, daß die Kurve I von der Kurve II eingeholt wird. Auch die Emulsionen der beiden anderen Halogene besitzen einen längeren proportionalen Anstieg, sobald man ihnen geeignete Akzeptoren, wie Wasser, Sulfite, Nitrite und dergleichen beimengt[1]).

Die hier dargestellten Eigenschaften der verschiedenen Halogensilberemulsionen finden in der praktischen Photographie seit langem ihre Anwendung: Nur die stark anlaufende Valentaemulsion und ähnliche Typen werden zu Kopierzwecken bei direkter Belichtung benutzt. Die Chlor- und Bromsilberemulsionen verlangen zur Verstärkung des Lichteindrucks eine nachfolgende Entwicklung. Reine Jodsilberemulsionen finden keine praktische Verwendung.

Zusammenfassung.

1. Die wahre Absorption einer reinen Chlorsilberemulsionsplatte wurde nach früher angegebenen Methoden für verschiedene Spektralbereiche bestimmt.

2. Bei dem Vergleich der Anzahl absorbierter $h\nu$ mit der Anzahl gebildeter Silberatome zeigt sich für die Wellenlänge 365 mμ, daß bei reinem Chlorsilber pro Quant ein Molekül zerlegt wird. Für $\lambda = 436$ mμ und $\lambda = 405$ mμ wurden unter Annahme der Gültigkeit des Quantenäquivalentgesetzes die aktiven Absorptionen zu 0,003 und 0,01 berechnet.

3. In gleicher Weise wurde das Verhalten der Valentaemulsion beim Belichten studiert. Auch hier läßt sich die Gültigkeit des Quantenäquivalentgesetzes für $\lambda = 365$ mμ wahrscheinlich machen. Für 436 und 405 mμ folgen unter den gleichen Annahmen die aktiven Absorptionen 0,01 und 0,02.

4. Die Grünempfindlichkeit einer mit $\lambda = 436$ mμ vorbelichteten Valentaemulsion wurde durch verschieden lange Nachbelichtung mit $\lambda = 546$ mμ quantitativ untersucht. Die aktive Absorption der Platte für grünes Licht wurde zu etwa 0,0018 ermittelt.

5. Dieser Effekt wurde, entgegen seiner üblichen Erklärung, nicht als Sensibilisationswirkung des Silbers gedeutet, sondern als Photolyse einer bei der Vorbelichtung entstandenen Adsorptionsverbindung zwischen

[1]) Vgl. Sitzungsberichte d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1923, S. 122.

Silber und Halogensilber angesehen. Diese Ansicht läßt sich durch eine Reihe von Argumenten stützen.

6. Die bisher untersuchten Halogensilberemulsionen werden auf ihr Verhalten miteinander verglichen und die Gründe für ihre Unterschiede erörtert.

Wiederum ist es uns eine angenehme Pflicht, der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, insbesondere Herrn Direktor Dr. Ollendorff für die Unterstützung unserer Arbeiten zu danken.

Diese Arbeit wurde teils in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, teils im Photochemischen Laboratorium der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation ausgeführt.

Zur Photochemie der Silberverbindungen.

Bemerkungen zu einigen Arbeiten gleichen Titels von F. Weigert, W. Schöller und E. Schubert.

Von **J. Eggert** und **W. Noddack** in Charlottenburg.

Mitteilung aus der Phys.-Techn. Reichsanstalt.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 24. Dezember 1924).

Kritische Untersuchung der Unterschiede, die sich bei den Arbeiten über die Valentaemulsion von Weigert, Schöller und Schubert einerseits und von Eggert und Noddack andererseits ergeben haben.

In der vorangehenden Arbeit haben wir unter anderem das Quantenäquivalentgesetz an der Valenta- (Auskopier-) Emulsion untersucht. Weigert und Schöller[1]) und später Schubert[2]) haben das gleiche Material schon früher studiert und kamen dabei zu erheblich abweichenden Ergebnissen. Sie fanden:

1. Die vom Licht (weißes und monochromatisches 436 mμ) ausgeschiedene Silbermenge wächst „in den Anfangsstadien der Belichtung schneller als die Belichtungsdauer; bei langandauernder Einwirkung des Lichtes wird die Wirkung mit zunehmender Belichtungsdauer wieder geringer". Die dadurch entstehende S-Kurve „erinnert in jeder Beziehung an die bekannten photographischen Schwärzungskurven".

2. Diese Versuche sind als eine Autokatalyse zu deuten: das jeweilig vorhandene metallische Silber sensibilisiert die Zersetzung der löslichen Silbersalze. „Das Chlorsilber selbst ist weder lichtempfindlich noch liefert es in merklicher Menge das Silber, aus welchem das photographische Positiv entsteht."

3. Die quantitative Auswertung dieser Annahme führt bei Extrapolation der Messungen auf den Silberwert Null zu einer Bestätigung des Quantenäquivalentgesetzes.

Im Gegensatz zu Punkt 1 finden wir einen mit der Lichtmenge zunächst proportionalen und nicht S-förmig gekrümmten Anstieg der Silbermenge. Um eine Erklärung für diese Diskrepanz der beiderseitigen Versuche zu finden, betrachten wir die experimentellen Grundlagen der Messungen.

[1]) Sitzungsber. der Pr. Akad. d. Wiss. 1921, S. 641, sowie Schöller, Diss. Leipzig, 1921.

[2]) Diss. Leipzig, Zur Photochemie des Silbers, 1923.

Plattenmaterial. Schöller und Schubert berichten in ihren Dissertationen, daß auf verschiedenen 9×12 cm-Platten bei gleicher Belichtung trotz gleicher aufgebrachter Emulsionsmengen verschiedene Silbermengen entstehen. Die Abweichungen überschreiten zum Teil 100 Proz. Wir finden bei verschiedenen Platten gleicher Herstellungsart nach gleicher Belichtung nie Abweichungen, die größer sind als 5 Proz. (vgl. Tabelle 7 der vorigen Arbeit). Während Schöller und Schubert stets wenige Quadratzentimeter große Stücke einer Platte zur Messung verwendeten, benutzen wir für jeden Versuch Flächen von 400 cm^2.

Absorptionsmessung. Weigert, Schöller und Schubert ermitteln die Absorption der Valentaplatten, indem sie die eingestrahlte Energie nur für 436 $m\mu$ um den Betrag der von den Schichten durchgelassenen Energie vermindern. Die reflektierte Strahlung, die wir im Kugelphotometer zu etwa 20 Proz. fanden, bleibt unberücksichtigt. Ob diese Absorption ausschließlich den lichtempfindlichen Stoffen zukommt, wird nicht untersucht.

Silberbestimmung. Weigert, Schöller und Schubert fixieren die belichteten Platten nach vorangehender Wässerung zur Entfernung löslicher Silbersalze sowie einstündiger Behandlung mit wässeriger Alaunlösung zum Zweck der Schichthärtung in einem Bade, dessen Zusammensetzung ist: 20 Proz. Natriumthiosulfat, 0,2 Proz. Natriumcarbonat und 1 Proz. Natriumsulfit. Die Autoren geben an, daß diese Lösung die Menge des gebildeten metallischen Silbers nur unerheblich vermindert, was an einigen Versuchen Schöllers dargelegt wird. Die fixierten Platten werden gewässert und ihr Silbergehalt nach Richards und Wells nephelometrisch bestimmt.

Unsere Silberbestimmungsmethode ist von der eben genannten prinzipiell verschieden: Wir benutzen drei Fixierarten, deren Wirkungsweise wir in dem Beobachtungsbereich systematisch studieren; das hierbei freigelegte metallische Silber wird nach Volhard titriert, ein Verfahren, das für die angewendeten Versuchsbedingungen die nephelometrische Methode an Genauigkeit weit übertrifft; überdies stellt die Titration eine spezifisch auf Silber ansprechende Methode dar, im Gegensatz zur Trübungsmessung, die, wie Schöller an Hand seiner Versuche (S. 26 und 27) beweist, wesentlich von der Entstehung des kolloiden Systems abhängt.

Wie aus den Tabellen 6 und 7 der vorigen Arbeit hervorging, spielen sich beim Fixieren der Valentaemulsion zwei Vorgänge ab: einmal

entsteht Silber durch Reduktion von Ag^+, und zum anderen wird metallisches Silber gelöst. Welche Rolle die beiden Prozesse spielen und durch welche Maßnahmen sie praktisch ausgeschaltet werden können, ist bereits beschrieben worden. Auch bei dem Silberbestimmungsverfahren von Schöller und Schubert sind beide Vorgänge beteiligt: Da nach einigen Versuchen durch einfaches Waschen der Platten das lösliche Silbersalz nicht vollständig entfernt wird, findet Silberausscheidung, wenn auch in beschränktem Maße, statt. Der zweite Vorgang, die Auflösung von Silber, vollzieht sich in dem von uns untersuchten Umfange.

Bei ihrer Silberbestimmung bringen Weigert und Schöller zwei Korrektionen an. Einmal wird an Blindversuchen festgestellt, wieviel metallisches Silber sich in der Emulsion von ihrer Herstellung her befindet. Diese Menge (etwa $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ mg cm^{-2}) wird von den durch Belichtung gebildeten Silbermengen abgezogen[1]). Andererseits bemerkt Schöller auf S. 36 seiner Arbeit: „Die bei einer Fixierdauer von $3 \times 5'$ noch nicht ausfixierte Menge AgCl wurde durch Blindversuche bestimmt und bei den Versuchsreihen berücksichtigt." Zahlenangaben über die zweite Korrektion werden nicht gemacht. Aus den Arbeiten von Weigert und Schöller geht nicht hervor, wie sich die beiden Korrektionen voneinander trennen lassen; außerdem erscheint es schwer verständlich, daß eine Emulsion von so geringem AgCl-Gehalt nach einem Fixieren von 15' Dauer in einem 20 proz. Bade noch ungelöstes Chlorsilber enthält.

Wir haben es vermieden, bei der Silberbestimmung Korrekturen anzubringen. Unsere Titrationen haben eine untere Bestimmungsgrenze von $5 \cdot 10^{-2}$ mg Totalmenge[2]). Da sie sich jeweils auf 400 cm^2 Plattenfläche beziehen, erreichen wir eine Minimalmenge von etwa 10^{-4} mg cm^{-2}. Bedenkt man, daß der niedrigste Wert, den Weigert und Schöller nephelometrieren, $30 \cdot 10^{-4}$ mg cm^{-2}[3]) ist, so ergibt sich, daß unsere Bestimmungen jenen Messungen um das 30fache überlegen sind.

Umfang der Messungen. Weigert und Schöller beobachten die Silberausscheidung in folgendem Meßbereich:

0,003 mg bis 0,048 mg Ag cm^{-2} (1 : 18).

[1]) Dieser Betrag entspricht etwa unserem Wert von $2{,}08 \cdot 10^{-3}$ mg cm^{-2} (vgl. Tabelle 7 der vorigen Arbeit), bei dem wir die Valentaplatten vor dem Fixieren auswässerten; die Bedingungen sind in diesem Falle der Methode von Weigert und Schöller am ähnlichsten.

[2]) Vgl. ZS. f. Phys. **20**, 312, 1923.

[3]) Schubert erreicht im Mittel den dritten Teil dieses Betrages.

Schubert beschränkt seine Untersuchungen auf enge Gebiete bei kleinen Silbermengen.

Wir umspannen das Gebiet:

$$0{,}00011\text{ mg bis }0{,}04\text{ mg Ag cm}^{-2}\ (1:400).$$

Dort werden zwei Meßreihen zu je drei, eine dritte zu fünf Beobachtungen mitgeteilt. Wir bringen drei Meßreihen von 20 bis 40 Einzelbeobachtungen[1]). Weigert und Schöller rechnen, um einen Überblick über das Beobachtungsgebiet zu erzielen, die Einzelreihen, die voneinander bis zu 100 Proz. abweichen (siehe obigen Absatz „Plattenmaterial"), aufeinander um. Ein Anschluß der einzelnen Meßreihen ist nicht zu erreichen.

Wir brauchten eine derartige Anschlußrechnung nicht zu Hilfe zu nehmen, da sich verschiedene Platten, wie aus Tabelle 6 bis 8 ersichtlich, praktisch gleichartig verhielten.

Aus allen angeführten Tatsachen scheint uns hervorzugehen, daß weder die wenigen Versuche Schöllers noch die engumgrenzten und voneinander stark abweichenden Reihen Schuberts die Autoren zur Aufstellung ihrer S-Kurven berechtigen. Wir glauben vielmehr, daß diese Kurvenform aus der nicht genügenden Beachtung der Vorgänge entsteht, die sich, wie geschildert, beim Fixieren einer belichteten Valentaemulsion abspielen.

Was endlich die Ähnlichkeit mit den photographischen Schwärzungskurven (bei nachfolgender Entwicklung) betrifft, so sei erwähnt, daß die kleinste zurzeit noch analytisch bestimmbare Silbermenge auf einer Bromsilberplatte längst Solarisation hervorruft. Das heißt: Der Beginn der direkten Schwärzung liegt bereits auf dem absteigenden Ast der photographisch entwickelten Schwärzung[2]).

Die unter Punkt 2 aufgeführte und von Weigert und Schöller aus ihrer Silberkurve geschlossene Autokatalyse des Silbersalzzerfalls infolge einer Sensibilisation durch das entstandene metallische Silber entfällt damit ebenfalls. Die von Weigert behauptete Unempfindlichkeit des AgCl gegen Belichtung widerspricht allen bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiet[3]) und wird auch von Weigert nicht unmittelbar experimentell bewiesen.

[1]) Die Tabellen 5 bis 7 bringen von diesen Messungen nur eine Auswahl.

[2]) Vgl. hiermit die Versuche von H. Scheffers, ZS. f. Phys. **20**, 109, 1923.

[3]) Vgl. die neuerdings gegen die Weigertsche Auffassung geäußerten Bedenken von Eder, Jahrb. f. Rad. u. Elektronik **19**, 71, 1922, und Lüppo-Cramer, Photogr. Korr. 1922, S. 49. Beide Autoren weisen auf den bisher in

Andererseits haben wir in der vorangehenden Arbeit gezeigt, wie groß die Grünempfindlichkeit von Valentaplatten ist, die mit blauem Licht vorbestrahlt wurden. Nach unseren Versuchen läßt sich diese sogenannte Grünsensibilisation befriedigend als Photolyse von Adsorptionsverbindungen zwischen Ag und AgCl deuten, die bei der Vorbelichtung entstanden sind. Wir halten es hiernach für möglich, daß, wenn man eine Valentaplatte gleichzeitig mit sehr viel grünem Licht und wenig blauer Strahlung belichtet, im Sinne der von uns gegebenen Zahlen eine S-förmig gekrümmte Kurve entsteht. Dieser Fall hat aber weder bei unseren Versuchen vorgelegen, noch dürfte er bei Weigert eine Rolle

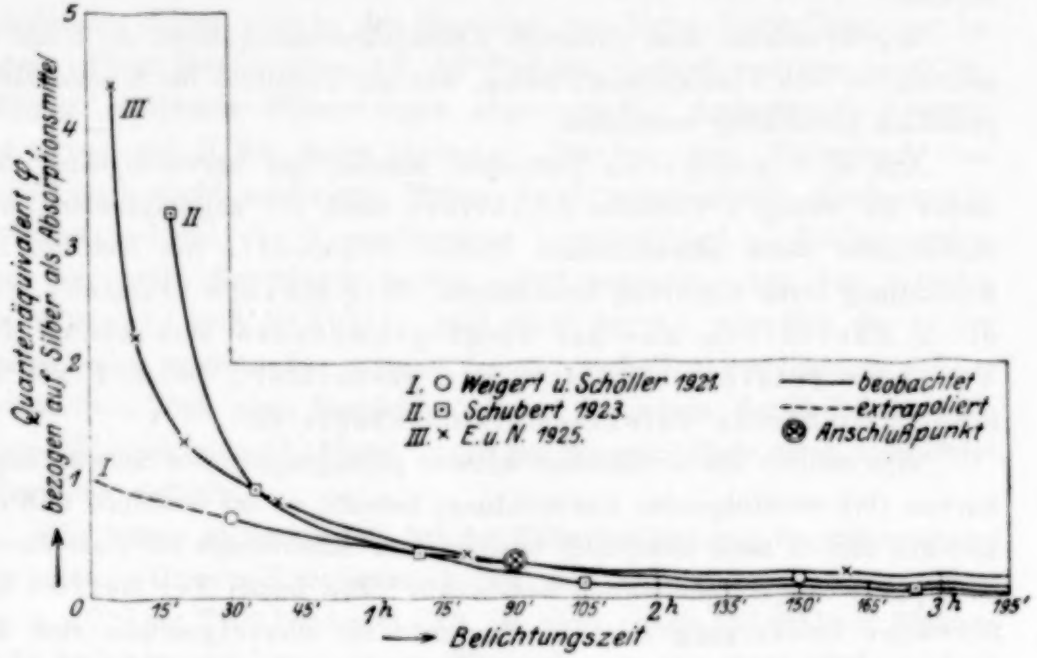


Fig. 1.

gespielt haben. Denn eine weiße Lichtquelle (z. B. Nitralicht) enthält viel zu viel Blau, um die S-Gestalt hervorzurufen.

Zu der unter Punkt 3 genannten Bestätigung des Quantenäquivalentgesetzes wurden Weigert und Schöller auf folgendem Wege geführt. Da sie die Vorstellung haben, daß die jeweilig vorhandene Silbermenge die weitere Silberausscheidung bedingt, ermittelten sie zu verschiedenen Belichtungszeiten die Absorption des gebildeten Silbers als Differenz zwischen der Absorption von belichteter und unbelichteter Platte. Aus

Eders Photochemie 1906, S. 33, Handb. d. Photogr. 4, 17, 1899, 2. Aufl., angenommenen Mechanismus der Auskopiervorgänge hin, der durch unsere Versuche quantitativ erwiesen erscheint.

den Absorptionswerten für Silber und den beobachteten Silbermengen bestimmten sie das Güteverhältnis, das nach ihrer Ansicht, auf unendlich kleine Silbermengen extrapoliert, gegen den Wert 1 konvergiert. Vgl. Kurve I von Fig. 1. Obwohl wir nach unseren Versuchen die Anschauung der Autoren nicht teilen, haben wir an Hand unserer Messungen unter Benutzung der von ihnen gemessenen Silberabsorptionen, die wir zwischen den Werten 0 und 3 Proz. sinngemäß interpolierten, die gleiche Rechnung ausgeführt. Das Zahlenmaterial findet sich in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Photolyse der Valentaemulsion bei kleinen Lichtmengen; Berechnung des Quantenäquivalents φ unter der Annahme einer aktiven Silberabsorption.

Quantenzahl	Silberabs. (Proz.)	Ag mg cm^{-2} beob.	Atome ber.	Atome beob.	$\varphi = \frac{\text{Atome beob.}}{\text{Atome ber.}}$
$1{,}8 \cdot 10^{14}$	0,19	$0{,}1 \cdot 10^{-3}$	$0{,}34 \cdot 10^{12}$	$1{,}5 \cdot 10^{12}$	4,4
3,5	0,38	0,2	1,33	3	2,25
7,1	0,75	0,5	5,3	7	1,32
14,2	1,5	1,2	21,3	17	0,81
28,4	**3,0**	**2,1**	85,2	30	0,35
56,8	6,4	4,3	303	60	0,20
113,6	14,5	8,2	1670	115	0,07

Bei den fett gedruckten Ziffern haben wir unsere Silbermenge von $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ mg Ag cm^{-2} (vgl. auch Tabelle 10 von der vorangehenden Arbeit; 436 mμ) an den Befund von Weigert und Schöller ($2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mg cm^{-2}; 3 Proz. Ag-Abs.; 436 mμ) angeschlossen. Unsere Kurve der Güteverhältnisse (Kurve III der Fig. 1) zeigt, daß die Extrapolation Weigerts nicht zutrifft, da man im Gebiet kleiner Silbermengen experimentell Werte für φ findet, die bis zu 4,4 ansteigen. Die Kurve scheint für die Ag-Menge 0 gegen unendlich zu konvergieren. Schubert hat die Messungen von Weigert und Schöller mit verfeinerten Methoden fortgesetzt und gefunden, daß das Quantenäquivalentgesetz für kleine Silberausscheidungen im Sinne der Weigertschen Annahme der Größenordnung nach gilt. Schließt man in der gleichen Weise, wie es soeben geschah, die ausführlichste Meßreihe Schuberts (vgl. Tabelle 6 seiner Dissertation) an die Weigertsche Kurve an, so ergibt sich die Kurve II in Fig. 1. Sie zeigt, besonders in dem Gebiet sehr kleiner Silbermengen, den gleichen steilen Anstieg wie unser Diagramm und beweist gleichfalls, daß die Extrapolation Weigerts auf die Silbermenge Null nicht zulässig ist.

Zusammenfassung.

1. Um die Unterschiede der Versuchsergebnisse über die Photolyse der Valentaemulsion zu deuten, wird die Arbeitsweise von Weigert, Schöller und Schubert mit der unsrigen verglichen.

2. Aus diesem Vergleich ergeben sich folgende Sätze:

Die Menge des von den Wellenlängen 436, 405 und 365 mμ sowie von weißem Licht ausgeschiedenen Silbers ist anfangs der Lichtmenge proportional; ein S-förmiger Anstieg dieser Kurven liegt nicht vor.

Das Chlorsilber ist für die Wellenlängen 436, 405 und 365 mμ in steigendem Maße lichtempfindlich.

Das Quantenäquivalentgesetz ist für Chlorsilber als absorbierende Substanz annähernd erfüllt; es versagt völlig für die aktive Absorption des photolysierten Silbers.

Autorenregister.

Baade, W. Bemerkung zu der Arbeit von H. Kienle und P. ten Bruggencate über die absolute Helligkeit der Plejadensterne. S. 604.

Bär, R. Über den abnorm niedervoltigen Lichtbogen in Quecksilberdampf, Argon und Helium. S. 430.

Bechert, K. und Sommer, L. A. Zur Struktur des Vanadiumspektrums. S. 145.

Becker, Karl und Ebert, Fritz. Die Kristallstruktur einiger binärer Carbide und Nitride. S. 268.

Berthold, R. und Glocker, R. Über photographische und ionometrische Intensitätsmessungen an Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge. S. 259.

Blankenstein, Friedr. s. Scheel.

Bock, Richard. Über die Dielektrizitätskonstante und den Absorptionskoeffizienten von Glycerin. S. 534.

Born, M. und Franck, J. Quantentheorie und Molekelbildung. S. 411.

Bothe, W. Die Polarisation der gestreuten Röntgenstrahlen. S. 24.

Brill, A. Der physikalische Zustand der Sterne. S. 717.

Burger, H. C. s. Ornstein.

Cario, Günther u. Oldenberg, Otto. Über elektrische Anregung des Jodbandenspektrums und des Jodlinienspektrums. S. 914.

Coster, D. Über die Niveauwerte der Röntgenspektren der chemischen Elemente. S. 898.

Daecke, Herbert. Mathematisch-statistische Untersuchungen über die Subelektronen. I. S. 552.

Dannmeyer, F. Bemerkungen zu den Arbeiten von Frl. C. E. Bleeker und J. A. Bongers in Utrecht: Intensitätsmessungen in Flammenspektra, sowie H. B. Dorgelo in Utrecht: Die Intensitätsmessungen mehrfacher Spektrallinien. S. 76.

Dieke, G. H. Über die Intensitätsanomalien bei den negativen Stickstoffbanden. S. 326.

Dorgelo, H. B. Intensitätsmessungen im ultravioletten Teil des Spektrums. S. 827.

Ebert, Fritz s. Becker.

Eggert, J. und Noddack, W. Zur Prüfung des Quanten-Äquivalentgesetzes an einigen Halogensilberemulsionen. S. 922.

— — Zur Photochemie der Silberverbindungen. S. 942.

Einstein, A. Bemerkung zu P. Jordans Abhandlung „Zur Theorie der Quantenstrahlung". S. 784.

Ewald, W. u. Polanyi, M. Über Formverfestigung von Steinsatz im Biegungsversuch. S. 139.

— — Bemerkungen zu der Arbeit von A. Joffé und M. Lewitzky: Über die Festigkeit und Elastizitätsgrenze des natürlichen Steinsalzes. S. 746.

Franck, J. s. Born.

Frerichs, R. Intensitätsmessungen in Multipletts. S. 305.

Friederich, Ernst. Über bisher unbekannte Eigenschaften einfacher Verbindungen und Betrachtungen über die Arten des festen Zustandes. S. 813.

Friese, J. und Waetzmann, E. Zur Theorie des Widerstandsthermometers. S. 50.

Füchtbauer, Chr., Waibel, F. und Holm, E. Nachtrag zu der Arbeit: Über eine Absorptionslinie des Jodatoms. S. 523.

Glocker, R. Über Deformations- und Rekristallisationsstrukturen von Metallen. S. 386.

— s. Berthold.

Goldstein, E. Über den Einfluß der Lichtbrechung an Geisslerschen Röhren. S. 265.

Goos, F. Intensitätsmessungen von Linien des Viellinienspektrums des Wasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Dichte. S. 229.

Gross, Friedrich. Über den selektiven lichtelektrischen Effekt an Metallschichten verschiedener Herstellungsart. S. 637.

Grünberg, G. Die Grenzform der hydrodynamischen Grundgleichungen der Relativitätstheorie im Falle einer unendlich großen Lichtgeschwindigkeit. S. 584.

Gudden, B. und Pohl, R. Über den lichtelektrischen Primärstrom in NaCl-Kristallen. S. 651.

Günther-Schulze, A. Theorie der geschichteten Entladung. S. 1.

— Die Ablösearbeit der positiven Ionen. S. 507.

— Über die Vorgänge im Quecksilbervakuumlichtbogen. S. 509.

— Über ein Pseudohochvakuum. S. 606.

Gyulai, Z. Zur lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen. S. 296.

Heckmann, Gustav. Zur Gittertheorie deformierbarer Ionen. S. 219.

Heimstädt, Oskar. Über den nichtelastischen Stoß. S. 72.

— Der Charakter des Energieverlustes beim nichtelastischen Stoß. S. 647.

Heisenberg, W. Über eine Anwendung des Korrespondenzprinzips auf die Frage nach der Polarisation des Fluoreszenzlichtes. S. 617.

— s. Kramers.

Hertz, G. und Kloppers, R. K. Die Anregungs- u. Ionisierungsspannungen der Edelgase. S. 163.

— und Scharp de Visser, J. C. Über die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß. II. S. 470.

Hettner, G. Ober- und Kombinationsschwingungen des NH_3-Moleküls. S. 273.

Hippel, A. v. Bemerkung zu dem Aufsatz der Herren J. Friese und Waetzmann „Zur Theorie des Widerstandsthermometers". S. 716.

Hönl, Helmut. Die Intensitäten der Zeemankomponenten. S. 340.

Hoffmann, Gerhard. Elektrische Ströme durch Vakuumstrecken. S. 882.

Holm, E. s. Füchtbauer.

Holtsmark, J. und Trumpy, B. Über die Verbreiterung von Spektrallinien. III. S. 803.

Hund, F. Die Gestalt mehratomiger polarer Molekeln. I. S. 81.

Hungerer, E. und Koenigsberger, J. Anwendung der Elastizitätstheorie auf plastische Deformationen im Gleichgewichtszustand. S. 903.

Ising, Ernst. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus, S. 253.

Issendorff, J. v. s. Schottky.

Jachan, A. s. Wehnelt.

Janitzky, Alexander. Über die Bedeutung des Gasgehalts von Metallen für einige elektrische Erscheinungen. S. 277.

Joffé, A. und Lewitsky, M. Über die Festigkeit und Elastizitätsgrenze des natürlichen Steinsalzes. S. 576.

Jordan, P. Bemerkungen zu der Arbeit von K. W. Meissner: Absorption im angeregten Neon. S. 877.

Kautsky, H. u. Neitzke, O. Spektren emissionsfähiger Stoffe bei Erregung durch Licht und durch chemische Reaktionen. S. 60.

Kienle, H. Bemerkungen zu der vorstehenden Kritik. S. 605.

Kloppers, R. K. s. Hertz.

Koenigsberger, J. s. Hungerer.

Koltschin, N. J. Zur Frage der Systeme, welche den Zustandsgleichungen von der Form $p = T\varphi(r) + \psi(r)$ zugeordnet sind. S. 453.

Kramers, H. A. und Heisenberg, W. Über die Streuung von Strahlung durch Atome. S. 681.

Kronig, R. de L. Über die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten. S. 885.

Lanczos, Kornel. Zum Problem der unendlich schwachen Felder in der Einsteinschen Gravitationstheorie. S. 112.

Landé, A. Bemerkungen zu vorstehender Kritik von O. Laporte und G. Wentzel. S. 339.

Landsberg, G. u. Predwoditeleff, A. Absorption des Lichtes durch Ammoniak. S. 544.

Laporte, O. und Wentzel, G. Über gestrichene und verschobene Spektralterme. S. 335.

Leiss, Carl. Über einen neuen Spektralapparat, Monochromator und Quarzspektrographen mit gekreuzten Prismen zur Erzielung höchster spektraler Reinheit, für das Gebiet von 200 mμ bis 2 μ. S. 488.

Lewitsky, M. s. Joffé.

Lindh, Axel E. Über die *K*-Röntgenabsorptionsspektra der Elemente Si, Ti, V, Cr, Mn und Fe. S. 210.

Lukirsky, P., Ščukareff, S. und Trapesnikoff, O. Die Elektrolyse der Kristalle. S. 524.

Maneff, G. Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung. S. 786.

Mecke, R. Zur Struktur einer Klasse von Bandenspektra. S. 709.

Neitzke, O. s. Kautsky.

Noddack, W. s. Eggert.

Oldenberg, Otto s. Cario.

Ornstein, L. S. u. Burger, H. C. Intensität von Multiplettlinien. S. 355.

Pauli jr., W. Über den Einfluß der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse auf den Zeemaneffekt. S. 373.

— Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. S. 765.

Pohl, R. Die Lichtgeschwindigkeit im Vorlesungsversuch. S. 920.

— s. Gudden.

Pokrowski, G. I. Über die Absorption des Lichtes in optisch inhomogenen Medien. I. S. 14.

— Über die Absorption des Lichtes in optisch inhomogenen Medien. II. S. 514.

Polanyi, M. s. Ewald.

Predwoditeleff, A. s. Landsberg.

Ramler†, J. Kalorimetrische Messungen in Hinblick auf Lichtdruck und Photophorese. S. 592.

Reissner, H. Beitrag zur Theorie des Elektrons. S. 844.

Rohmann, Hermann. Elektrische Ströme durch Vakuumstrecken. S. 311.

Rump, W. Über die Resonanzfluoreszenz der Linie 1849 Å des Hg-Dampfes. S. 901.

Scharp de Visser, J. C. s. Hertz.

Scheel, Karl und Blankenstein, Friedr. Über das spezifische Gewicht des Quecksilbers. S. 202.

Schmidt, Erich. Über ein Absorptionsspektrum des Luftsauerstoffs im äußersten Ultraviolett. S. 475.

Schottky, W. und Issendorff, J. v. Quasineutrale elektrische Diffusion im ruhenden und strömenden Gas. S. 163.

Schulz, Hans. Untersuchungen über die Reflexion an teilweise lichtzerstreuenden Flächen. S. 496.

Ščukareff, S. s. Lukirsky.

Seljakow, N. Eine röntgenographische Methode zur Messung der absoluten Dimensionen einzelner Kristalle in Körpern von fein-kristallinischem Bau. S. 439.

Senftleben, H. A. Über eine Formulierung der elektromagnetischen Gesetze, welche eine Eingliederung der Quantentheorie gestatten könnte. S. 627.

Simon, Franz. Einige Bemerkungen zu der Arbeit von Eucken „Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase". S. 224.

Sommer, L. A. s. Bechert.

Stolt, Helge. Über die Temperaturverhältnisse der kathodischen Ansatzfläche eines Lichtbogens. S. 240.
Strum, L. Zur Theorie des Strahlungsgleichgewichts. S. 866.
Syrkin, J. K. Zur Lichtquantentheorie der Wärmestrahlung. S. 836.
Terenin, A. Anregung von Atomen und Molekülen zur Lichtemission durch Einstrahlung. I. S. 26.
Thirring, Hans. Über die empirische Grundlage des Prinzips der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit. S. 133.
Trapesnikoff, O. s. Lukirsky.
Trumpy, B. s. Holtsmark.
Vrkljan, V. S. Bemerkung zu der Arbeit von K. Schaposchnikow: „Newtonsche Mechanik und Lichtquanten". S. 713.
Waetzmann, E. s. Friese.
Waibel, F. s. Füchtbauer.
Wawilow, S. J. Die Auslöschung der Fluoreszenz von Farbstofflösungen bei großen Konzentrationen. S. 750.
Wehnelt, A. und Jachan, A. Einfluß des Einfallens fremder Kathodenstrahlen auf den Kathodenfall einer Glimmentladung. S. 666.
Wentzel, Gregor. Über die Komplexstruktur der Röntgenfunkenspektren. S. 445.
— s. Laporte.
Wiśniewski, Felix Joachim v. Über eine mögliche Struktur der Halogenwasserstoffe. S. 869.
Woltjer jr., J. Über zwei in der Quantentheorie verwendete Methoden der Störungsrechnung. S. 107.
Zahn, H. Über die Dielektrizitätskonstante des Wassers in starken Elektrolyten. S. 362.